

Zusammenfassender Bericht
über
die wissenschaftlichen und betriebstechnischen Arbeiten
auf dem Gebiet der Magnesiumerzeugung
durch Schmelzfluss-Elektrolyse
von wasserfreiem
Magnesiumchlorid

Im vorliegenden Bericht sind sämtliche vom Jahre 1930 ab von der I.G.-Farbenindustrie A.G. durchgeführten wissenschaftlichen und betriebstechnischen Arbeiten auf dem Gebiet der Magnesiumgewinnung durch Schmelzflusselektrolyse in Einzelreferaten abgehandelt worden. Nur auf dieser Weise war es möglich, die im Laufe der Jahre erarbeiteten Fortschritte genügend klar und im Zusammenhang mit der Entwicklung des Verfahrens darzustellen. Durch die Art der Zusammenstellung der einzelnen Referate ist dabei versucht worden, einen zusammenfassenden Bericht über die verschiedenen Einzelgebiete zu geben. Zum besseren Verständnis der referierten Berichte wurde ein Überblick vorangestellt, welcher den Stand des Verfahrens im Jahre 1930 schildert und die bis dahin geleisteten Entwicklungsarbeiten kurz skizziert.

Bitterfeld, den 28.2.1946.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Betriebszustand bis 1936	1 - 6
Arbeiten über Rohstoffe	
Herstellung und Untersuchung von MgO-haltigen Rohstoffen	7 - 43
Einfluss der verwendeten Kohlensorten	43 - 47
Aufbereitung der Rohstoffe	47 - 51
Chlorierung zu wasserfreiem Magnesiumchlorid	52 - 81
Elektrolyse von wasserfreiem Magnesium- chlorid	82 - 117
Elektrolyse von entwässertem Carnallit	117 - 122
Entwässerung von Magnesiumchloridhydraten und deren Elektrolyse	123 - 125
Elektrolyse von fluorid- und phosphat- haltigen Schmelzen	125 - 126
Aufbereitung von Gießereirückständen und Raffination von Elektronenmetall-Spänen	126 - 128
Verwertung oder Beseitigung von Abfall- stoffen	128 - 130
Berichte über Analysemethoden und Kontrollverfahren	130 - 150
Zusammenstellung der referierten Arbeiten und Berichte	I - VII

Zusammenfassender Bericht
über
die wissenschaftlichen und betriebstechnischen Arbeiten auf
dem Gebiet der Magnesumerzeugung vom Jahre 1930 ab ausgeführt
in den Laboratorien und Betrieben Aken, Bitterfeld und Stassfurt.

Magnesumerzeugung durch Schmelzfluss-Elektrolyse
von wasserfreiem Magnesiumchlorid.

A. Rohstoffe:

Die Magnesumerzeugung nach dem Magnesiumchlorid-Verfahren der I.G.Farbenindustrie A.G. ist in der als Versuchsbetrieb gebauten Anlage in Bitterfeld im Jahre 1928 aufgenommen worden. In dieser Zeit sind natürliche MgO-haltige Rohstoffe verwendet worden:

1. Gebrannter Magnesit { von den Zillertaler Magnesit-
2. Rohmagnesit { werken, Mayrhofen (Tirol).

1. Gebrannter Magnesit wurde als feines Pulver in Stücken angeliefert. Es ist fast ausschließlich Material aus der elektrischen Staubabscheidung (Cottrellanlage) benutzt worden, welche hinter den zum Brennen des Rohmagnesits dienenden Drehrohrofen geschaltet war. Dieses Material, die Marke "Staubfein", hatte eine Abbindezeit nach dem Anröhren mit Chlormagnesiumlauge (125 g gebrannter Magnesit mit 125 ccm Chlormagnesiumlauge von der Dichte 1,225 bei 20°C gemischt und mit dem in der Zementprüfung bekannten Nadelapparat nach Vicat untersucht) vom nur 50 bis 70 Minuten, etwa folgende chemische Durchschnittszusammensetzung und den nachstehenden Körnungsaufbau :

	MgO	MgCO ₃	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	
%	70,0	19,0	3,0	4,2	3,1	%
DIN Sieb Nr.:	12	20	30	40	60	80
Rückstand %	0,4	0,2	0,4	0,7	3,5	7,5
						100

Durchgang durch DIN Sieb Nr. 100 : 78,5 %

Schon während der Versuche zur Ausarbeitung des Verfahrens zur Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid war beobachtet worden, dass ein gebrannter Magnesit um so bessere Reaktionsfähigkeit bei der Chlorierung als Formling zeigt, je schneller er mit Chlormagnesiumlauge abbindet. Gut chlorierender Magnesit beginnt etwa nach 30 bis 40 Minuten abzubinden, die normalnadel hinterlässt nach 50 bis 70 Minuten keinen Eindruck mehr auf der Probe.

2. Rohmagnesit wurde in Stücken bis etwa zur Grösse eines Kinderkopfes angeliefert und im Betrieb mir einem Backenbrecher von 650 x 400 mm Maulweite auf Stücke von 2,5 bis 3 cm Kantenlänge vorgebrochen. Das vorzerkleinerte Material wurde in einer Boxe der Aufbereitung gelagert und nach Bedarf mit dem Greifer eines Laufkranes einem Bunker aufgegeben, unter dessen Auslauf eine Drehtelleraufgabe arbeitete und das Gut sehr gleichmäßig einer Rohrmühle von 1.60 m lichtem Durchmesser und 2.65 m Längenzx zuteilte. Falls der vorgebrochene Rohmagnesit sehr feucht und keine Zeit vorhanden war, ihn durch Lagern in der Boxe abtrocknen zu lassen, so wurde er vor der Aufgabe

- 2 -

in die Rohrmühle in einem kleinen Drehrohrofen ohne Ausmauerung in der direkten Flamme eines Generatorgasbrenners getrocknet. Die Rohrmühle war mit 4000 - 5000 kg Stahlkugeln von 40 - 90 mm D. beschickt und leistete , angetrieben durch einen Elektromotor von 76 kW etwa 2,5 bis 30 t Mahlgut je Stunde. Die Durchschnittszusammensetzung des Rohmagnesits war folgende :

$MgCO_3$	$CaCO_3$	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	%
93,9	2,2	2,0	1,7	%

Die erreichte Mahlfeinheit zeigt nachstehende Siebanalyse :

DIN-Sieb :	6	12	20	30	40	60	80	100
Rückstand %	1,5	2,8	6,7	7,9	7,1	9,3	6,9	4,7

Durchgang durch DIN-Sieb 100 : 52,1 %

Das Schüttgewicht des gemahlenen Rohmagnesits war 1,42 kg je l.

Als Träger des Reduktionskohlenstoffes wurden verwendet:

3. Torfmull
4. Torfkoks

Schon bei der Ausarbeitung des Verfahrens war erkannt worden, dass der mit natürlichem Magnesit hergestellte Formling eine hohe Porosität haben muss, wenn er sich ohne überschüssiges Chlor gut chlorieren lassen soll. Zur Erzeugung von porösen Formlingen hat sich die Zutischung von Sägemehl oder besonders von Torfmull als vorteilhaft erwiesen (DRP 450 979, 1925). Der sogenannte "Weitorf" ergibt durch seine faserige Struktur Formlinge größerer mechanischer Festigkeit als die Zutischung von Sägemehl und erzeugt Poren, welche untereinander in Verbindung stehen. Beide Kohlenstoffträger bilden bei der Verkokung in Gegenwart von wasserhaltigem Magnesiumchlorid aktiven Kohlenstoff.

3. Torfmull ist aus niederdeutschen Mooren aus der Umgebung von Hannover, Elm brück oder Bremen in Ballen von je 90 kg Gewicht angeliefert worden. Er enthält ziemlich gleichmäßig 30 % C, welcher bei den während der Verkokung herrschenden Bedingungen nicht flüchtig ist. Das Schüttgewicht des lockeren Torfmulls beträgt 0,172 kg/l.

4. Torfkoks wurde wegen seines geringen Gehaltes an Asche benutzt. Er hatte im Anlieferungszustand etwa folgende Zusammensetzung:

	C	Asche	Wasser	%
	90,0	4,2	5,8	%

Mit der gleichen Rohrmühle wie der Rohmagnesit wurde auch der Torfkoks gemahlen und erreichte etwa folgende Mahlfeinheit:

DIN-Sieb :	20	30	70	100	100
Rückstand % :	2,0	1,4	16,1	79,0	Durchgang % : 1,5

5. Formlingsstaub, welcher bei der Verkokung im Drehrohrofen anfällt und sich in der Staubkammer des Drehofens, im Plattenband, teilweise auch in dem nachgeschalteten Staubzyklon abscheidet, wird als MgO-haltiges Material natürlich gesammelt der Formlingsmischung wieder zugesetzt. Es fielen damals etwa 16 bis 22 % des Gewichtes der erzeugten Formlinge an Staub an. Die Zusammensetzung war etwa:

Gesamt-MgO	Cl	CO_2	O	%
72	3	8	8	%

- 3 -

Die Rohstoffe:

Gemahlener Rohmagnesit,	Schüttgewicht	1,42 kg/l
gemahlener Torfkoks,	" "	0,60 "
Formlingsstaub,	" "	0,50 "
Torfmull,	" "	0,172 "

wurden in die Bunker eines Kastenbeachickers (Huckup) aufgegeben und volumenmäßig dosiert, wie in der Betriebsbeschreibung mitgeteilt.

Für den gebrannten Magnesit befand sich - nicht über dem Huckup-Band liegend, - am Ablauf des Huckup ein gesonderter Bunker, welcher aus dem vom Betrieb getrennten Vorratslager zuerst pneumatisch, später durch Kettenförderer (Redler) beschickt wurde. Der gebrannte Magnesit wurde aus diesem Bunker mit einer Dosierschnecke mit durch Frictionsscheibe stufenlos regelbarem Antrieb so der vom Huckup dosierten Mischung zugesetzt, daß durchschnittlich 155 kg gebrannter Magnesit je Stunde aufgegeben wurde.

Die Benutzung einer gesonderten Dosierschnecke war notwendig, weil die gebrauchte Menge von gebranntem Magnesit im Huckup eine zu dünne Schüttung ergeben hätte, um der Zuteilung die genügende Genauigkeit zu sichern.

Das Gliederband des Huckup hatte damals bei einer Erzeugung von jährlich etwa 1200 bis 1500 t Magnesium eine Geschwindigkeit von 4,25 m je Stunde. Die seinerzeit benutzte Einstellung der Huckupschübler war etwa folgende:

Schieberstand mm: Schütt Höhe mm :

Rohmagnesit	73	73
Torfkoks	105	32
Formlingsstaub	195	90
Torfmull	615	420

Die angegebenen Schütthöhen ergeben bei der Huckupbreite von 1,33 m und der Bandgeschwindigkeit von 4,25 m/Stunde nachstehend aufgeführte Fördermengen:

Rohstoff	Schütt Höhe mm	Förderung cbm / Std.	Schüttgewicht:	Förderung kg / Std.
Rohmagnesit	73	0,415	1,42	590
Torfkoks	32	0,183	0,60	110
Formlingsstaub	90	0,512	0,50	256
Torfmull	420	2,390	0,172	410
Gebroannter Magnesit --				155

Trockenmischung: Kg / Std. 1521

Die Trockenmischung wurde, wie in der Betriebsbeschreibung geschildert, einem Naßmischer zugeführt und dort mit Chlormagnesiumlauge angefeuchtet.

6. Chlormagnesiumlauge ist vom Kaliwerk Bernburg der Deutsche Solvay-Werke A.G. in Kesselwagen bezogen und unverdünnt mit einer Dichte von etwa 1,29 bei 20° C verwendet worden. Sie bildet nach dem Trocknen der auf einer Schneckenpresse erzeugten Formlinge mit dem gebrannten Magnesit Sorezement, welcher den Formlingen die zur Verkokung im Drehrohrofen erforderliche mechanische Festigkeit gibt.

Die Lauge hat etwa folgende Durchschnittszusammensetzung:

MgCl ₂	NaCl	KCl	MgSO ₄
-------------------	------	-----	-------------------

Gehalt in g/l:	350	14	12	24	g/l
----------------	-----	----	----	----	-----

Die ersten Formlinge zur Gewinnung von wasserfreiem MgCl₂ durch Chlorierung von MgO-haltigen Rohstoffen sind mit sogenannten "Fleischwölfern" verpreßt worden. Erst von etwa 1930 ab wurden Tonstrangpressen, wie in der Ziegelindustrie üblich, zur Formgebung der Magnesiumformlinge benutzt. Wie noch heute in Bitterfeld und im Werk Aken wurden die feuchten

Formlinge mit etwa 35 bis 40 % Wasser in einem mit Generatorgas geheizten Drehrohrofen verkocht. Vor der Chlorierung müssen die verkockten Formlinge, welche den Drehrohrofen in der Mantelzone dunkelrot glühend mit einer Durchschnittstemperatur von etwa 480° C verlassen, abkühlen. Zu diesem Zweck wurden sie in dicht verschließbare Fässer abgefangen und aufbewahrt. Wenn diese Lagerbehälter indicht sind, so brennt ein Teil des Reduktionskohlenstoffs aus, wobei die Formlinge meist zu Staub zerfallen und für die Chlorierung unbrauchbar werden. Die unter Verwendung von gebrauntem und Rohmagnesit hergestellten Formlinge hatten etwa folgende Durchschnittszusammensetzung:

Gesamt-MgO	MgCO ₃	MgCl ₂	effektives MgO	C	%			
%	45,0	33,5	13,0	23,4	11,7			
Faktoren: Gesamt-MgO : C =	3,85,	MgCO ₃ : effekt.MgO =	1,43					
Mg-Inhalt des Formlings:			27,1 %					
Die Formlinge enthielten weiterhin :								
	CaO	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	SiO ₂	KCl	NaCl	SO ₃	H ₂ O	
%	1,3	1,5	1,8	0,4	0,7	0,8	12,0	%

Das aus diesen Formlingen durch Chlorierung gewonnene wasserfreie Magnesiumchlorid hatte durchschnittlich etwa folgende Zusammensetzung:

MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl	KCl	MnCl ₂	%
%	95,6	2,6	1,0	0,8	Spuren

Das Magnesiumchlorid wurde in die Zellen der Elektrolyse eingetragen und in metallisches Magnesium und Chlor zerlegt. Das Chlor wurde, wie schon in der Beschreibung geschildert, in die Chlorierung zurückgeführt.

Beispielsweise waren im Durchschnitt des Jahres 1931 von den damals vorhandenen 30 Zellen für eine Belastung von rund 14500 Amp. 29,4 Zellen im Betrieb, mit denen insgesamt 1 499,5 t Metall bei einer Stromausbeute von 86,4 % im Jahr erzeugt worden sind. Auf der folgenden Seite 5 ist tabellarisch gegenübergestellt der Verbrauch an Roh- und Hilfs-Stoffen des Magnesiumbetriebes Bitterfeld im Mittel der Jahre 1931 und 1944. Die Metallerzeugung des Jahres 1931 ist schon angegeben worden. Zum Vergleich seien die entsprechenden Zahlen für das Jahr 1944 genannt: Von 72 vorhandenen Zellen, welche durchschnittlich je zur Hälfte mit 14500 bzw. mit 18600 Amp. belastet sind, waren injedem der beiden Systeme im Jahresmittel 33,4 Zellen im Betrieb. Mit diesen insgesamt 56,8 Zellen wurden 3 835,1 t Metall bei einer Stromausbeute von 88,4 % gewonnen.

Abschließend an diese Gegenüberstellung wird noch ein Vergleich des Energiebedarfs und des Aufwands an Arbeitszeit für die Gewinnung von je 1000 kg Metall im Mittel der Jahre 1931 und 1944 gegeben.

- 5 -

Vergleich des Verbrauchs an Roh- und Hilfs-Stoffen zur Erzeugung von
je 1000 kg Rohmagnesium im Mittel der Jahre 1931 und 1944.

Nr. des Rohstoffes	Bezeichnung	Maßeinheit	Konzentration	Verbrauchte Menge		Bemerkungen
				1931	1944	
1	Rohmagnesit	kg		3 024	—	von Zillertal
2	Gebrannter Magnesit	kg		637	—	" " "
3	Oxychlorid	kg			4 500	von Teutschenthal
4	Chlormagnesiumlauge	kg	Dichte 1,29	4 119	3 090	
5	Torfmull	kg		1 450	1 270	Normalerweise 1 Ballen abgerechnet
6	Torfkoks	kg		447	—	
7	Braunkohlenbriketts	kg		—	860	
8	Chlorgas	kg	ca 96 % Cl ₂	1 220	930	Fremdehler
9	Kohlekörper + Elektroden	kg		48	49	
10	Kalksteine	kg	errechnet x)	1 400	1 045	
11	Gebr. Kalk	kg		420	337	
12	Grafit beschichtet	kg		32	26	
13	Steinsalz	kg		20	164	
14	Carnallit entwässert	kg		30	42	
15	Flußspat	kg		5	6	
16	Schwefelsäure	kg	65° Bé	17	8	

x) Mit einem Teil der bei der Chlorierung entstandenen Salzsäure sind 1931 die Abraumrückstände aus den Chlorierern begießt worden, um Chlormagnesiumlauge zu gewinnen. Das Verfahren ist bald verlassen worden, weil die Kosten für Reparaturen an den damals benutzten Steinzeug-Leitungen und Pumpen größer waren als der Wert der gewonnenen Lauge. Die Wiederverwendung der bei der Chlorierung entfallenden sehr unreinen Salzsäure ist nur dort von Interesse, wo Chlormagnesiumlauge schwer zu beschaffen ist.

Der Aufwand an Arbeitszeit zur Erzeugung von 1000 kg Magnesium betrug im Mittel der Jahre:

1931	1944
Lohnstunden: 130	96

- 6 -

Um den Vergleich der Verbrauchszzahlen als Mittelwerte für die Jahre 1931 und 1944 an einer Stelle vollständig zu geben, sei nachstehend der Energiebedarf zur Erzeugung von je 1000 kg Rohmagnesium gegenübergestellt:

Nr. Bezeichnung	Mass-einheit	Konzen-trati-on.	Verbrauchte Menge		Bemerkungen
			für 1000 kg 1931	1944	
1. Gleichstrom	kWh		21 460	19515	
2. Drehstrom	kWh		2 380	3 270	1931, geringere Leistung d. Abzugsvorrichtungen
3. Generatorgas	cbm	1700 WE je cbm	3 850	3 860	
4. Dampf	t	5 atü	0,4	0,9	für Heizzwecke
5. Flusswasser	cbm		380	530	

Der grosse Entfall an Chlormagnesiumlauge bei der Gewinnung von Kaliumchlorid aus Carnallit in Deutschland lässt die Verwendung dieser Lauge als Rohstoff zur Erzeugung von Magnesium nahelegend erscheinen. Verhandlungen zwischen dem Chlormagnesium-Syndikat und der I.G. Farbenindustrie A.G., welche gegen 1928 geführt worden sind, um diese Lauge zu einem wirtschaftlich tragbaren Preis in grösseren Mengen als Hauptrohstoff zur Magnesiumgewinnung zu erhalten, sind jedoch damals erfolglos geblieben. Deshalb wurden die beschriebenen mineralischen Rohstoffe als MgO-Träger zur Magnesiumerzeugung eingesetzt.

Im Magnesiumbetrieb Bitterfeld sind seit dem 4. Januar 1928, dem Beginn der technischen Magnesiumgewinnung durch Elektrolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid innerhalb der I.G. Farbenindustrie A.G., in den einzelnen Jahren folgende Mengen an Rohmagnesium erzeugt worden:

Jahr	1928	29	30	31	32	1933
Mg-Erzeugung						
in t	631	1 449	616	1 500	1 076	1 272
Jahr	1934	35	36	37	38	1939
Mg-Erzeugung						
in t	3 209	3 478	3 729	3 758	3 824	3 972
Jahr	1940	41	42	43	44	1944
Mg-Erzeugung						
in t	3 964	3 923	4 050	4 000	3 835	

Zu dieser Zusammenstellung ist zu sagen, dass die Magnesium-Elektrolyse in Bitterfeld im Jahre 1930 vom 29.6. bis zum 18.11. wegen Schwierigkeiten im Absatz der Mg-Legierungen vollständig abgeschaltet werden musste, nachdem sie bereits seit Jahresbeginn stark reduziert im Betrieb gehalten worden war. In den Jahren 1933 und 1934 ist die Anlage in Bitterfeld stark erweitert worden und hat im März 1935 den heute noch vorhandenen apparativen Ausbau erreicht.

Für die Beschaffung MgO-haltiger Rohstoffe zur Herstellung von wasserfreiem Chlormagnesium erschien ein von den Rheinisch-Westfälischen Kalkwerken in Dornap zum DRP angemeldetes "Verfahren zur Gewinnung von Magnesia aus Dolomit" interessant, wonach die Magnesia eines "halbgebrannten" Dolomits - aus dem also nur das an MgO gebundene CO₂ durch Brennen ausgetrieben worden ist - in Magnesiumhydroxyd bzw. in basisches Magnesiumkarbonat überführt und von dem verbleibenden kohlensauren Kalk durch Windsichten getrennt wird. Dieses Verfahren wurde im anorganischen Laboratorium Bitterfeld mit dem Ergebnis nachgeprüft, dass sich Rohdolomit durch dreistündige Behandlungsdauer (im H₂-Strom) bei 600 bis 640°C "halbbringen" lässt, wobei der CaO-Gehalt im behandelten Produkt bei etwa 0,5% bleibt, dass aber von 660°C aufwärts bedeutende Mengen von CaO im behandelten Dolomit auftreten (1). Weiterhin ergaben Versuche mit zwischen 600 und 640°C gebranntem Dolomit, dass eine Trennung von Kalk und Magnesia durch Windsichten nicht möglich ist (2).

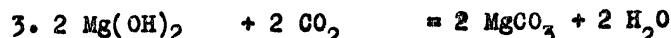
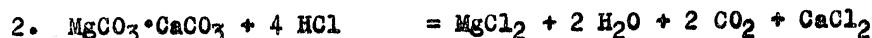
Im ~~Stütz~~ gleichen Laboratorium wurden 1934 und 1936 Untersuchungen durchgeführt, um den Mg-Gehalt des Serpentins durch Aufschluss mit Säuren zu gewinnen. Es liess sich z.B. aus einem Serpentin vom Zobtenberg in Schlesien in gehaltem Zustand mit 20%iger HCl etwa 70% des MgO-Gehaltes bei guter Filtrierbarkeit herauslösen, jedoch nicht mehr (3). Die spätere Wiederholung der Versuche ergab beim Aufschluss mit Schwefelsäure eine Überführung von etwa 80% des Mg-Inhaltes in die Lösung, sodass aus 1000 kg Serpentin zu gewinnen waren (4):

300 kg MgO als Bittersalz
36-38 kg Fe in Form eines 50-60%igen oxydischen Produktes
1,6 kg Ni in Form eines 18-26%igen sulfidischen Materials.

Bei der Reduktion des erhaltenen Bittersalzes ist jedoch die Wiedergewinnung des Schwefels in elementarer Form im günstigsten Fall (H₂S als Reduktionsmittel) nur zu 90% möglich. Mit Kohle als Reduktionsmittel gelingt die Rückgewinnung von elementarem Schwefel nur bis zu 40%. Die bei dieser Reduktion entstehenden Abgase, welche den Restschwefel enthalten, sind wegen des Gehaltes von über 50% CO₂ beispielsweise für die Erzeugung von Schwefelkohlenstoff nur unter Kohlenstoff-Verlusten verwendbar (5).

Versuche zur Gewinnung von Magnesiumhydroxyd bzw. Magnesia aus gebranntem Kalk oder Dolomit durch Umsetzung mit Chlormagnesium-Endlauge von der Kali-Industrie fanden ihren Ausdruck im DRP 661 173 vom 24.12.33. Es hatte sich gezeigt, dass zur Fällung eines gut filtrierbaren Mg(OH)₂ der scharfgebrannte Dolomit oder Kalk in gemahlenem Zustand in einer CaCl₂-haltigen Lösung abzulöschen oder zu suspendieren, und dass diese Mischung bei Siedetemperatur mit der Chlormagnesiumlauge allmählich zu versetzen ist. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Aufschämmung neben CaCl₂ etwa 0,2-0,5% Borsäure oder Borsäureverbindungen in Lösung enthält.

Eine weitere Arbeit (6) beschäftigt sich mit der Umsetzung von Rohdolomit bzw. Kalkstein mit Chlormagnesiumlauge. Sie stellt fest, dass die Umsetzung bei Temperaturen über etwa 170°C und niedrigen CO₂-Drucken, bei denen Bikarbonat und MgCO₃·3H₂O nicht existenzfähig sind, nach folgenden Teilverläufen verläuft:



(1) u.f.: Siehe Verzeichnis der angeführten Arbeiten.

- 8 -

Auf Grund dieser Teilvergänge ist Voraussetzung für die Durchführung -
 barkeit der Umsetzung die Vermeidung von CO_2 -Verlusten und intensive
 Durchmischung von flüssiger und gasförmiger Phase. Diese Bedingungen
 sind unter CO_2 -Drucken von 1 bis 2 at im Rührautoklaven zu erfüllen.
 Bei einem Verhältnis von 1 mol im Dolomit eingesetztem CaCO_3 zu 2 mol
 MgCl_2 als Endlauge wird eine Umsetzung von etwa 98 % des dolomitischen
 CaCO_3 bei einer Temperatur von 230°C in etwa 4 Stunden erreicht,
 wenn der Dolomit so fein gemahlen ist, dass auf dem DIN-Sieb 70
(4900 Maschen je qcm) kein Rückstand verbleibt. Die letzten 1-2% des
im Dolomit eingesetzten CaCO_3 entziehen sich der Umsetzung wegen der
teilweisen Bindung als Gips durch aus der Lauge stammendes Sulfat
und wegen des Einschlusses kleinstter Dohschüttelteilchen in dem entstehen-
den Magnesit. Bei der Abkühlung der Umsatzlösung tritt kein Rückgang
der Reaktion ein. In der Umsatzlösung verbleibt nach Beendigung der
Reaktion etwa 1 mol MgCl_2 , sodass das Filtrat vom hergestellten
 MgCO_3 zur vollständigen Ausnutzung des eingesetzten MgCl_2 mit gebrann-
tem Dolomit nach dem Verfahren des DRP 661 173 umgesetzt werden muss.
Aus einem Rohdolomit nachstehender Zusammensetzung (Scharzfeld):

	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CO_2	H_2O		
%	21,8	29,9	0,3	0,3	0,5	46,4	0,7		
	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CO_2	H_2O	SO_3	CL
%	46,0	0,9	0,3	0,3	0,5	49,8	1,0	0,5	0,1

wurde durch Umsetzung mit einer Lauge von 300 g MgCl_2 -l ein Magnesit
 folgender Zusammensetzung erhalten:
 Schneller als mit Dolomit verläuft die Umsetzung zwischen
 Kalkstein (Durchgang durch DIN-Sieb 70) und Chlormagnesiumlauge.
 Bei Anwendung der doppelten theoretischen Menge an MgCl_2 ist schon
 bei 200°C in 2 Stunden vollständige Umsetzung erreicht. Bei 230°C
 dürfte die Reaktionsdauer unter 1 Stunde betragen.

Als Material für den Autoklaven kann Eisen nicht verwendet
 werden, da es durch die heiße Lauge stark angegriffen wird. Wesentlich
 schwächer ist der Angriff bei Benutzung von V2A, das durch Zusätze
 von 3 bis 4 g K_2CrO_4 -l Umsatzlösung passiviert wird und sich mit einem
 schwarzen, leidlich haftenden Überzug bedeckt.

In der Arbeit wird noch darauf hingewiesen, dass sich
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in wässriger Aufschlammung bei Temperaturen oberhalb 150°C
 bei etwa 5 at CO_2 -Druck sehr leicht zu wasserfreiem MgCO_3 karbonisieren
 lässt. So wurde bei 180°C unter Röhren in 2 Stunden ein Ansatz
 von 2 kg $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in 4 l Wasser vollständig umgesetzt, wobei die
 Bildung des MgCO_3 praktisch unabhängig vom Partialdruck des CO_2 ist.

Das durch DRP 661 173 geschützte Verfahren der Gewinnung
 von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kiess sich in technischem Massstabe ausüben, als es im
 Herbst 1934 gelang, die Chlormagnesium-Endlauge der Kaliwerke Krügers-
 hall der Gewerkschaft Burbach in Teutschenthal zu wirtschaftlich
 tragbarem Preis zu erhalten. Es wurde das I.G.-Werk Teutschenthal
 als Anlage zur Erzeugung des im I.G.-Werk Aken-Elbe und im Magnesium-
 betrieb Bitterfeld erforderlichen MgO-haltigen Rohstoffes eingerichtet.
 Werk Teutschenthal nahm Ende 1935 seine Erzeugung auf,

- 9 -

und von diesem Zeitpunkte an wurden in den deutschen Magnesiumfabriken der I.G.-Farbenindustrie A.G. künstlich hergestellte MgO-haltige Produkte zur Gewinnung von wasserfreiem MgCl₂ durch Chlorierung rasch steigendem Umfang eingesetzt und neue Anlagen zur Magnesiumgewinnung nur mit Aufbereitungsbetrieben zur Herstellung gefällter MgO-haltiger Rohstoffe projektiert.

Mit dem Anfang des Jahres 1932 beginnt auf dem Gebiet der Magnesiumgewinnung eine Zusammenarbeit mit den französischen Firmen: Compagnie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue ("Pechiney") und der Société d' Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Acieries d'Ugine ("Electrochimie"), welche zu Versuchen mit von Pechiney hergestellten "Oxychlorid" im Bitterfelder anorganischen Laboratorium und im Magnesiumbetrieb führt. Über diese Versuche soll im Abschnitt "C" dieses Berichtes: "Chlorierung" geschiehen werden. Der Begriff "Oxychlorid" umfasst Rohstoffe, welche einen bedeutend höheren Gehalt an wasserhaltigem MgCl₂ besitzen als die bis dahin verwendeten karbonathaltigen Formlinge, also statt 13 - 14 % etwa 30 - 50 % MgCl₂ enthalten. Dem Einsatz eines solchen Rohstoffes lag der Gedanke zu Grunde, einen möglichst grossen Teil des bei der Chlorierung erforderlichen Zusatz-Chlors (Chlor, welches zusätzlich zu dem aus der Mg-Elektrolyse stammenden Eigenchlor zur Erzeugung des notwendigen wasserfreien MgCl₂ gebraucht wird; etwa 1250 kg Zusatzchlor für 1000 kg Mg.) durch mit den Formlingen eingebrachtes Chloridchlor zu ersetzen. Dazu war aber notwendig, die Bedingungen zu klären, unter denen sich mit den gegebenen Betriebsapparaten, den Chlorierern, ein für die Elektrolyse brauchbares wasser- und oxydfreies Magnesiumchlorid gewinnen liess. Die Versuche mit dem in Frankreich hergestellten Oxychlorid führten damals zu unbefriedigenden Ergebnissen, während in Bitterfeld angefertigtes Material zur Fortsetzung der Versuche ermutigte.

Unter diesen Umständen war damit zu rechnen, dass im Werk Teutschenthal Endlauge von Krügershall zu MgCl₂·6H₂O einzudampfen sein würde. Es soll deshalb an dieser Stelle zusammenhängend über drei Arbeiten berichtet werden, welche sich mit der Eisenkorrosion durch Chlormagnesiumlauge beschäftigen. Die einzudampfende Lauge hat etwa die auf Seite 3 angegebene Zusammensetzung und siedet bei etwa 112°C. Der pH-Wert der konzentrierten Lauge bewegt sich bei verschiedenen Vergleichselektroden zwischen etwa 2,4 und 4,2 und zeigt keinen Temperaturgang. Wegen Messschwierigkeiten mit der konzentrierten Chlormagnesiumlauge wird vorgeschlagen, sie im Verhältnis 1 : 10 zu verdünnen, wobei dann pH-Werte von 4 bis 5 sowohl mit der Antimon- wie mit der Glaselektrode, mit dem Folienkolorimeter als auch mit anderen Farbindikatoren erhalten werden, welche gut reproduzierbar sind.

Jedenfalls ist festzustellen, dass Chlormagnesiumlauge metallische Werkstoffe stark angreift. Gut widerstehen dem Angriff der Chlormagnesiumlauge die Chromeisengusslegierungen G S 1 und G S 2 mit mehr als 25 % Chrom der Fa. Weisse & Söhne in Halle-Saale. Verhältnismässig gut erwiesen sich auch die Mirosta-Gusslegierungen 2 und 3 der Krupp A.G. Essen. Die Korrosionsversuche wurden so durchgeführt, dass Metallproben völlig in die Lauge eingetaucht in einem weithalsigen Glaskolben während 48 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann wiederholt bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion mit destilliertem Wasser abgekocht und schliesslich bei 120° getrocknet wurden. Der Angriff wurde aus der Gewichtsdifferenz vor und nach der Prüfung ermittelt.

-10-

- 10 -

Da für Verdampferrohre Walzlegierungen gebraucht werden, wurde vorgeschlagen, die H-Ionen-Konzentration der Lauge, welche von vornherein schwankt, durch Zusatz von 0,5 - 1 kg MgO, $Mg(OH)_2$ oder $MgCO_3$ je cbm auf ein pH von etwa 8 zu stellen, bei dem kein Angriff mehr erfolgt(7).

Eine Untersuchung aus dem Laboratorium Teutschenthal (8) weist darauf hin, daß es auch durch Zusatz der doppelten Menge MgO nicht gelingt, bei Messung mit der Glaselektrode in der konzentriersten Lauge den Neutralpunkt zu erreichen, noch weniger, ihn zu überschreiten.

Eine nochmalige Überprüfung der in (7) vorgeschlagenen Abhilfemaßnahmen und der Möglichkeit, die Korrosionsvorgänge durch Messung des pH-Wertes zu bestimmen, führte zu dem Ergebnis, daß eine "absolute" Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration in den Originallaugen nicht möglich ist, daß aber die Ermittlung dieses Wertes in 10-fach verdünnter Lauge durchaus verlässliche Schlüsse auf den zu erwartenden Materialangriff zuläßt. Die direkte Messung des Korrosionsstromes nach Tödt dagegen ergibt gut reproduzierbare Werte und vermag die korrosionshemmende Wirkung von MgO-Zusätzen bei Einhaltung genau definierter Versuchsbedingungen ausgezeichnet wiederzugeben. Die praktische Wirksamkeit von MgO-Zusätzen und ihre Zuverlässigkeit wird durch den analytischen Befund an den eisernen Rohren eines Verdampfers, der mehrere Monate zum Abdampfen von Chlormagnesiumlauge benutzt worden war, nachgewiesen. Die Wirksamkeit der MgO-Zusätze wird weiterhin durch Korrosionsstudien an Eisenrührern geprüft, wobei der Angriff der Chlormagnesiumlauge einerseits durch die Gewichtsabnahme der Rührer, andererseits durch Titration des in Lösung gegangenen Metalls bestimmt wird (9).

Der Einsatz der aus gebranntem Dolomit durch Umsetzung mit Chlormagnesium-Endlauge gewonnenen "Bittererde" zur Erzeugung von wasserfreiem Chlormagnesium warf eine große Zahl von Problemen auf, welche zu einer umfassenden wissenschaftlichen und technischen Bearbeitung des gesamten Gebiets der Herstellung und Chlorierung führte. Es wurden bei der technischen Verarbeitung dieses gefallten Materials, welches bedeutend reaktionsfähiger ist als die vorher verwendeten mineralischen Rohstoffe, sehr bald Unterschiede, z.B. im Chlorbedarf, beobachtet, welche immer deutlicher erkennen ließen, daß die Bittererde kein einheitliches Produkt sein kann.

Da im analytischen Befund nennenswerte Schwankungen bis auf solche des Glühverlustes nicht beobachtet werden konnten, wurde zuerst angenommen, daß Bittererde, um am besten chlorierbar zu sein, einen Glühverlust von etwa 6 % haben müsse.

Als Vergleichsprüfung wurde das Verhalten einer MgO-Probe von 10 g beim möglichst schnellen Einröhren in 20 ccm einer Chlormagnesiumlauge verschiedener Konzentration (228 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 100 g $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, 40 g $MgCl_2$ und 10 g $MgCl_2 \cdot 1H_2O$) bei einer Anfangstemperatur der Lauge von 20° bzw. 40° C herangezogen, wobei die Temperatursteigerung jede Minute an einem in 0,2° geteilten Thermometer abgelesen wurde. Da die Probe aufnehmende Reagenzglas befand sich während der Messung

- 11 -

zum Schutz gegen Temperaturverluste in einer Thermosflasche. Eine Bittererde-Probe mit 6,4 % Glühverlust zeigte bei jeder der angewendeten Konzentrationen der $MgCl_2$ -Lauge den stärksten Temperaturanstieg und das schnellste Erreichen des Temperaturmaximum. weiter wurden aus den verschiedenen Bittererde-Proben Formlinge gleicher Zusammensetzung hergestellt, bei gleicher Temperatur und Dauer verkocht und im Laboratorium einer "Abschmelzchlorierung" unterworfen. (Über die verschiedenen Arten der Versuchschlorierung ist zusammenhängend an anderer Stelle zu berichten). Das Ergebnis dieses Chlorierungsversuchs zeigt wieder für die Probe mit 6,4 % Glühverlust die günstigsten Werte (kürzeste Abschmelzzeit, niedrigste Abschmelztemperatur und niedrigsten MgO -Gehalt des Abgeschmolzenen) (10).

In einer anderen Arbeit (11) wurden Proben von $Mg(OH)_2$ bei Temperaturen von 300, 380, 500 und 600°C so lange während 18 - 22 Stunden erhitzt, bis der Glühverlust konstant blieb. Mit den so hergestellten Produkten wurde die Abbindezeit mit Chlormagnesiumlauge (100 g MgO mit 100 g $MgCl_2$ - Lauge der Dichte 1,250 bei 20°C) mit dem in der Zementindustrie gebräuchlichen Normal-Nadelapparat nach Vicat ermittelt. Die Nadel hinterließ auf der bei 380°C herstellten Probe schon nach 42 Minuten keinen Eindruck mehr, während die anderen Proben in weiten Abständen lagen. Weiter wurden aus den MgO -Proben Formlinge möglichst gleicher Zusammensetzung hergestellt und unter gleichen Bedingungen verkocht. Diese Formlinge wurden in einer "Stufenchlorierung" untersucht, bei welcher die bei 380°C erhaltene Probe bei jeder der Temperaturstufen die größte Menge an $MgCl_2$ gebildet hatte. Erstmals ist dabei beobachtet worden, daß ein mit hochreaktionsfähigem MgO herstellter Formling bei Überleiten von kaltem Chlor oder nach einer nur kurzen Anheizung auf 150°C sich ohne weitere Heizung von außen erwärmt, in rascher Steigerung von 500 - 600°C erreicht und dabei 80 - 85 % des vorhandenen MgO aufchlort. Die gleichen Versuche wurden mit im Laboratorium bei verschiedenen Temperaturen auf Rohmagnesit hergestelltem gebranntem Magnesit durchgeführt. Der Rohmagnesit wurde in einem kleinen Versuchsdrahtofen jeweils 2 Stunden bei 550, 600, 650 und 700°C gebrannt. Die bei 650°C erhaltene Probe erwies sich trotz ihres CO_2 -Gehalts von 11,3 % in allen Versuchen als die reaktionsfähigste und entsprach in ihrem Verhalten den Bittererden. Bei diesen Brennversuchen war beobachtet worden, daß bei deutlich höheren Temperaturen noch reaktionsfähige Produkte erhalten werden können, wenn die Erhitzung nur kurzzeitig erfolgt (45 Minuten bei 700°C, 8 Minuten bei 1000°C). Die kurzzeitige Erhitzung ist auch auf $Mg(OH)_2$ angewendet worden, und es gelang, hochaktive Produkte zu erhalten, deren Glühverlust aber nicht in allen Fällen zwischen 5 und 6 % lag. Diese Ausnahmen zwangen zu der Folgerung, daß der Glühverlust kein Kriterium für die Reaktionsfähigkeit sein kann (12).

Diese "Stokerhitzung" von $Mg(OH)_2$ ist im Laboratorium weiter verfolgt worden, wobei hochstreaktive Erzeugnisse dadurch erhalten wurden, daß das Hydroxyd mit der Sekundärluft durch eine in einem wärmeisolierten Drehrohr brennende Leuchtgasflamme hindurchgeblasen und in einem Versuchs-Cottrell elektrisch abgeschieden wurde. Durch diese rasche Entwässerung innerhalb der 1100°C heißen Flamme entstanden Oxyde, welche in wenigen Minuten mit $MgCl_2$ -Lauge abbanden und die Temperatur der Abbindeprobe auf über 100°C brachten. In dieser Arbeit (13,14) wird darauf hingewiesen, daß die im Laboratorium Oppau ausgeführte Röntgenographische Bestimmung der Teilchengröße des aktiven MgO bei der Messung der Linienintensitäten ein starkes Absinken der Intensität "222" ergab, das auf "eine

- 12 -

bestimmte Art von Gitterstörung hinweist". Weiter werden die Methoden zur Aktivitätsbestimmung einer Kritik unterzogen.

Als Methoden zur Wertbestimmung der Bittererde sind neben den schon erwähnten vor allem vom Laboratorium Aken herangezogen worden:

1. Sedimentationsversuch in Methanol (5 g Bittererde werden in einem Schüttelzylinder von 25 ccm in Methanol 1 Minute lang geschüttelt und nach einer Sedimentationsdauer von 30 Minuten wird die Höhe der Bittererdeschicht abgelesen).
2. Farbstoff-Sorption von Kongorot und Bordeaux R in Methanol und Ablesen der Keilwerte eines Hellige-Universal-Kolorimeters nach Autenrieth-Königsberger. Vor der Messung wird die Aufschämmung von Bittererde in Methanol 10 Minuten kräftig gerührt.
3. Reaktionsgeschwindigkeit gegen 2n HCl von 1 g in dest. Wasser aufgeschämpter Bittererde in 2 Minuten. Als Maßstab dienen die verbrauchten cm HCl.
4. Reaktionsfähigkeit mit dest. Wasser.
5. Reaktionsfähigkeit der Bittererde mit geschmolzenem $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$.

Monatelang wurden an täglich aus den Betrieben Teutschenthal, Aken und Bitterfeld genommenen Bittererde-Proben die verschiedenen Prüfungs-Versuche durchgeführt, bis an Hand des erhaltenen statistischen Materials die Methoden 5, der Abbindeversuch mit $MgCl_2$ -Lauge, die Zeit-Temperatur-Kontrolle der Reaktion von MgO mit $MgCl_2$ -Lauge, verschiedene Konzentrationen fallen gelassen wurden, weil sie keine regelmäßige Übereinstimmung mit dem Betriebsgang zeigten.

Aus dem Laboratorium Teutschenthal war in einem Vortrag darauf hingewiesen worden, daß es sich für die Produktionshöhe als vorteilhaft erwiesen hätte, im Gegensatz zum DRP 661173 den gebrannten und gemahlenen Dolomit mit reinem Wasser anzumalschen. Weiter war versucht worden, ohne den üblichen Borsäurezusatz, bzw. mit verschiedenen anderen Zusätzen, wie HNO_3 , CrO_3 , und $K_2Cr_2O_7$ die Umsetzung des gebrannten Dolomits mit $MgCl_2$ -Lauge vorzunehmen, welche ergaben, daß beispielsweise 6 – 8 kg Borsäure durch 2 – 3 l Salpetersäure oder durch etwa 3 kg Chromsäure in ihrer Wirkung auf schnelle Filtration des Magnesiumhydroxydes ersetztbar sind (15).

Da wahrscheinlich der Brennvorgang und die Eigenschaften des gebrannten Dolomits von großem Einfluß auf die daraus hergestellte Bittererde ist, wurden im Laboratorium Aken Rohdolomitproben verschiedener Herkunft (Scharfeld, Velden, Steeden) bei wechselnder Temperatur und Dauer gebrannt und durch anschließende Fällung mit $MgCl_2$ -Lauge daraus $Mg(OH)_2$ hergestellt. Der Brennvorgang wurde in einem Muffelofen bei 700° , 800° , 900° und $1000^\circ C$ durchgeführt und zu verschiedenen Zeiten wurden jeweils Proben entnommen, in denen der Glühverlust, der CO_2 -Gehalt, die Reaktionsfähigkeit gegen 2n HCl (Verbrauch von 2 g Dolomit an ccm HCl in 5 Minuten), die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem H_2O_2 -Zerfall und schließlich die Sedimentationshöhe in Methanol bestimmt wurden. Es ergab sich, dass die bei tieferen Temperaturen und entsprechend längeren Brennzeiten hergestellten Proben wesentlich reaktionsfähiger und feinkörniger sind, als der bei 1000° gebrannte Dolomit. Die gleichen Eigenschaften wiesen auch die unter genau den gleichen Bedingungen

- 13 -

aus den verschieden gebrannten Dolomiten gefällten Magnesiumhydroxyde auf. Längere Anmaiszeit vor der Umsetzung mit $MgCl_2$ -Lauge konnte die Brennqualität des Dolomits nicht ausgleichen. Weiter wurde beobachtet, dass die Stücke gebrannten Dolomits beim Ablöschen in Wasser zerfallen, und dass ein durch den Ablöschvorgang zerkleinertes Material von Velden und Steeden (nicht von Scharzfeld) sehr feinkörnige Suspensionen ergeben, welche ihre guten Eigenschaften auch auf die aus ihnen gewonnenen Magnesiumhydroxyde übertragen (16).

In einer weiteren Arbeit wurde nochmals der Einfluss der Anmaiszeit auf verschiedene gebrannte Dolomite untersucht, und es ergab sich wieder, dass trotz vollständiger Hydratisierung der verschiedenen Proben die Reaktionsfähigkeit der aus ihnen mit $MgCl_2$ -Lauge erhaltenen Hydroxyde stark verschieden ist (17).

Es ist festgestellt worden, dass ein aus $Mg(OH)_2$ bei nicht zu hohen Entwässerungstemperaturen hergestelltes MgO ein Gitter hat, welches im Vergleich zu stark geglühtem MgO um etwa 0,5 % gedehnt ist. Der Energieinhalt beider Gitterarten muss dann verschieden sein. Durch sehr genaue Calorimetrische Messungen gelang es Fricke und Hücke (Z. f. Elektrochem. 41 (1935) 174) auch Differenzen bis zu 2,7 kcal/Mol MgO bei der Lösung in HCl nachzuweisen. Die Bestimmung der Lösungswärme von verschiedenen MgO -Präparaten in 4 n HCl bei einer Messgenauigkeit von $\pm 0,5 \%$ ergab tatsächliche Werte zwischen 34,2 und 37,1 kcal/Mol MgO , welche in gleichem Sinne verliefen, wie die im Lösungsversuch mit 2 n HCl (Methode 3) erhaltenen Werte (18).

Bei Sedimentationsversuchen mit Bittererde war festgestellt worden (19), dass der Eisengehalt sich absetzender grober und feiner Teilchen verschieden ist und zwar ist der Fe-Gehalt der groben Anteile fast doppelt so hoch als der der feinen Anteile. In beiden Anteilen ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit gegen HCl sehr verschieden im Sinne: Niedriger Fe-Gehalt - hohe Lösungsgeschwindigkeit. Diese Unterschiede bedingen wechselnde Qualität der Bittererde durch ihren verschiedenen Gehalt an stark gesinterten Teilen, welche beim Brennen des Dolomits entstehen und bei der Fällung der $Mg(OH)_2$ unverändert im Niederschlag verbleiben.

Zur weiteren Klärung dieser Beobachtung wurden eine grösse= re Anzahl von Bittererde-Proben genau untersucht (20) in Bezug auf Sekundärteilchengrösse, chemische Zusammensetzung und Verhalten bei den verschiedenen Prüfungen auf Reaktionsfähigkeit (Sedimentvolumen, Farbstoffsorption, Grösse der Lösungswärme und einem Mikrochlorierungstest). Das Suspensionsmittel Methanol wurde zur Vermeidung von CO_2 -Aufnahme der Präparate im Vakuum verdampft. Bei einer Zerlegung in sechs Schlammfraktionen ergab sich, dass die Kugelgrösse der 5 feinsten Fraktionen sich etwa zwischen 1,5 bis 2,5 Mikron Durchmesser bewegt, während die 6. Fraktion einen Durchmesser der Sekundärteilchen von 50 - 60 Mikron hat. Es war überraschend festzustellen, dass nicht ein allmählicher Übergang von feinen zu groben Teilchen vorhanden ist, sondern dass zwei Formsorten vorliegen. Diese Feststellung wird aus dem Sedimentationsversuch nach dem Stokeschen Gesetz und weiter durch die Tatsache gesichert, dass die bittererde bis auf einen kleinen Rest ein DIN-Sieb 100 (10 000 Maschen/qcm Lochgrösse = 60 Mikron) passiert. Der Anteil der Bittererdeproben an grober Fraktion 6 bewegt sich zwischen 17 und 50 %.

- 14 -

Eine Sedimentationsanalyse eines gebrannten und gemahlenen Veldener Dolomits zeigte einen kontinuierlichen Anstieg der Korngrössen von 1 bis ca. 100 Mikron, von denen etwa 30 % von der Teilchengrösse der Bittererdefraktionen 1 bis 5 sind. Diese etwa 30 % feinster Teilchen werden nach der Umsetzung zu $Mg(OH)_2$ bei der Sedimentationsanalyse bei den feinkörnigen Anteilen der Bittererde erscheinen und so den theoretisch zu erwartenden Anteil von 50 % gefällten, d.h. sehr feinkörnigen Material bis auf etwa 65 % erhöhen können.

Die Oberflächen gleicher Gewichtsmengen der Fraktion 1 und Fraktion 6 von Bittererde verhalten sich etwa wie 30 : 1. Die Berechnung der Gesamtoberfläche einer erfahrungsgemäss guten gegen die einer schlechten Bittererde ergibt $4,48 \times 10^3$ qcm gegen $3,50 \times 10^3$ qcm, wobei die Fraktion 6 im ~~xxxx~~ ersten Fall mit 2,6 %, im letzten mit 4,5 % an der Gesamtoberfläche beteiligt ist. Die bei den Reaktionsfähigkeitsprüfungen erhaltenen Werte entsprechen im allgemeinen dem Korngrössenaufbau der Bittererde, d.h. sie sinken mit Zunahme der Gewichtsmenge von Fraktion 6 in der Probe ab, jedoch ist es nicht so, dass die Aktivität der Bittererde nur von reinen Oberflächenunterschieden bedingt ist.

In einer Sedimentationsapparatur für 4 Fraktion gelang es, grössere Mengen der Einzelfraktion herzustellen und diese chemischen Vollanalysen zu unterziehen. Im Ergebnis zeigt nachstehende Aufstellung:

	Frakt.1	Frakt.2	Frakt.3	Frakt.4	Originalprobe
% MgO	86,8	86,4	86,3	72,0	80,8
% CaO	2,2	2,2	2,2	8,0	4,6
% SiO ₂	1,3	1,4	1,4	4,0	2,5
% Unlös.	0,12	0,14	0,19	0,64	0,3
% SO ₃	1,9	2,1	2,1	2,9	2,5
% Cl	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7
% R ₂ O ₃	1,7	1,6	1,7	3,1	2,2
% Glüh.-Verl.	7,6	7,8	7,8	10,6	8,4

Nach Untersuchungen von Gjaldbaek (Z.anorg. Chem. 144 (1925) 145) sollen zwei Modifikationen des $Mg(OH)_2$ bestehen, eine labile, energiereichere und eine stabile, energieärmere, welche aber in Röntgenuntersuchungen anderer Autoren nicht nachgewiesen werden konnten, sodass evtl. vorhandene unvollkommene Gitterdurchbildung bei den Präparaten Ursache für den höheren Energie-Inhalt sein könnte. Die labile Modifikation soll beim Füllen von Mg-Salzen mit Basen oder bei der Hydratation von MgO entstehen, während das stabile Produkt durch Umwandlung aus labilen beispielsweise um so leichter gebildet werden soll, je grösser die Mg-Ionenkonzentration während der Füllung war.

Füllungsversuche von $MgCl_2$ -Lauge mit Dolomit, bei denen einmal die Lauge in einem Schuss zur Dolomitmaische, zweitens tropfenweise zugesetzt und drittens die Dolomitmaische tropfenweise in die $MgCl_2$ -Lauge gegeben wurde, wobei im Versuch 2 die Mg-Ionenkonzentration während der Füllung sehr klein war, ergaben drei Hydroxyde, welche gleichmässig zu Oxyden verarbeitet wurden. Tatsächlich war bei der anschliessenden Prüfung auf Reaktionsfähigkeit das aus der Hydroxydprobe 2 gewonnene MgO den anderen Präparaten überlegen,

-15-

sodass schon bei der Fällung des Hydroxyds auftretende Unterschiede auf das MgO übertragen werden.

Gjaldbaek hat weiter angegeben, dass die labile Form des $Mg(OH)_2$, durch Hydratation von MgO entstehen soll, wenn Filtration und Trocknung möglichst schnell nach der Hydratation erfolgen. Durch längeres Stehenlassen der wässrigen Aufschlammung soll der Übergang in die stabile Modifikation begünstigt werden. Ein aus gebranntem Kalk und $MgCl_2$ -Lauge hergestelltes $Mg(OH)_2$ wurde zu MgO entwärts und erneut bei Siedehitze etwa eine halbe Stunde hydratisiert. Von der Aufschlammung wurde eine Probe sofort, eine zweite nach 4 stündigem Stehen, eine dritte nach 4 stündigem Stehen bei Gegenwart von $MgCl_2$ filtriert. Die erhaltenen Hydroxyde wurden zur gleichen Zeit auf MgO verarbeitet und der Energiegehalt der 3 Präparate durch Bestimmung der Lösungswärme in HCl ermittelt. Die höchste Lösungswärme hatte tatsächlich das aus dem sofort filtrierten $Mg(OH)_2$ gewonnene MgO (38,40 Kcal-Mol gegen 38,10 bzw. 37,80 Kcal).

Auf Grund der Beobachtungen, dass aus Dolomit hergestellte bittererde wechselnde Mengen von aus dem Dolomitkarrangitkalk stammendem Grobkorn enthalten und dadurch Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit bedingt werden, ist im Werk Teutschenthal längere Zeit Bittererde durch Fällung mit gebranntem Kalk angefertigt worden, welche diese eisenreicheren Grobanteile nicht enthalten durfte und eine hohe Reaktionsfähigkeit haben musste. Das Produkt erfüllte im Betrieb aber nicht die Erwartungen. Im Sedimentationsversuch zeigte sich, dass diese Kalkbittererde einen beträchtlichen Anteil an ausserordentlich harten, sehr fest zusammengebackenen Klumpchen hatte, welche nicht wie bei Dolomit-Bittererde dunkel gefärbt, sondern rein weiß waren. Unter dem Mikroskop stellten sich die Klumpchen als Haufwerk kleinerer Körner dar. Es wäre unmöglich, dass die Kalkbittererde durch längeres Stehen in Gegenwart von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ vor oder beim Filtern der $Mg(OH)_2$ -Fällung teilweise in die nach Gjaldbaek stabile $Mg(OH)_2$ -Form umgewandelt worden wäre. Zur Nachprüfung dieser Annahme wurde, nachdem sich vorher schon gezeigt hatte, dass ein Feinmahl in einer Laboratoriumskugelmühle auf Durchgang durch DIN-Sieb 100 keinen Einfluss z.B. auf den Chlorierungstest hatte, die Kalkbittererde 2 Stunden in Wasser siedend erneut hydratisiert, das Hydrat in einem Versuch sofort filtriert und getrocknet, in einem zweiten Versuch mit einer solchen Menge von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ versetzt, wie bei der Herstellung vermutlich vorhanden gewesen war, 1 Stunde stehen gelassen und erst dann filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Die beiden Hydratproben wurden wieder auf MgO verarbeitet. Zwei MgO-Proben, welche aus dem sofort filtrierten $Mg(OH)_2$ stammten, von denen eine bei 500° auf einen Glühverlust von 5,3 %, die andere bei gleicher Temperatur auf 8,2 % Glühverlust getrocknet worden waren, zeigten sich im Mikrochlorierungstest der aus der zweiten Hydratprobe gewonnenen Magnesia weit überlegen.

Um zu entscheiden, ob die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der technisch erzeugten Bittererde bereits im filtrierten und vorgetrocknetem Hydroxyd vorliegen oder erst bei der schärferen Erhitzung im Drehofen verursacht werden, wurden in Teutschenthal am Bandtrockner und mit der entsprechenden Zeitverschiebung (3/4 Std.) am Drehofenauslauf an verschiedenen Tagen Proben genommen.

men und untersucht. Mit den Bandtrocknerproben wurde der Zeitverlauf der Entwässerung bei 350° und die Lösungswärme in HCl bestimmt. Weiter wurde ein Teil dieser Proben im Laboratorium bei 500° gleichzeitig auf einen Glühverlust von 6 % gebrannt und an den erhaltenen MgO-Präparaten die Lösungswärme in HCl, die Sorption von Methylrot und die Temperatursteigerung beim Mikrochlorierungstest festgestellt. Die gleichen Prüfungen wurden auch mit den am Drehofenauslauf genommenen Proben durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die technischen Bandtrockner=Produkte verhalten sich bei der Entwässerung verschieden in dem Sinne, dass aktives Material einen geringeren H₂O=Dampfdruck hat als weniger aktives.
2. Bei gleicher Glühbehandlung der verschiedenen Hydroxyd=proben ergeben sich aus diesem Grunde niemals Produkte mit gleichem Glühverlust.
3. Die verschiedenen Eigenschaften der Hydroxyde vererben sich auf die aus ihnen hergestellten Oxyde.
4. Wenn auch Zusammenhänge zwischen Aktivität und Glühverlust vorhanden sind, so kann der Glühverlust nicht als Mass für die Aktivität angesehen werden.

An dieser Stelle soll noch über eine jüngere Arbeit berichtet werden, welche sich ebenfalls mit der Entwässerungsgeschwindigkeit verschieden aktiver Magnesiumhydroxyde beschäftigt (21). Als Apparat zur schnellen Bestimmung des Zeitverlaufs einer Entwässerung bei in der Regel gleichbleibender Temperatur (360°C) dient eine sogenannte Thermowaage. Auf einer erschütterungsfrei befestigten eisernen Tischplatte befindet sich eine Analysenwaage, deren linke Waagschale entfernt und durch einen dünnen Chromnickeldraht ersetzt ist, der durch ein Loch in der Tischplatte hindurchgeht und an dessen unterem Ende eine kleine Nickelschale hängt. Diese Schale dient der Aufnahme eines kleinen Nickeltiegels für eine Einwaage von 2 gr Material und kann mit dem Tiegel in einen elektrischen Röhrenofen eingesenkt werden. Die elektrische Belastung des Ofens kann durch Eisendraht=Widerstandslampen sehr konstant gehalten werden. Dicht unter der Nickelschale, jedoch so, dass es ihre Bewegung nicht hindert, ist ein Thermoelement zur Temperaturkontrolle eingebaut. Mit diesem Apparat wird in einer grossen Zahl von Versuchs-Serien der Einfluss der Korngrösse und damit der Oberfläche auf die Entwässerungsgeschwindigkeit ~~XXX~~ studiert, so an mineralischem Mg(OH)₂ (Brucit) als Würfel von 1 cm Kantenlänge und als Pulver von 60 Mikron und darüber. Weiter an durch Auflösen von Mg(OH)₂ in konzentr. KOH hergestelltem künstlichem Brucit, an Mg(OH)₂ "reinst" von Merck und an einer grossen Zahl grober und feiner Schlammfraktionen von in Teutschenthal technisch hergestellten Mg(OH)₂-Produkten. Das Ergebnis dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen, dass mit verschiedener Korngrösse und damit verschiedener Oberfläche die Entwässerungsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur verschieden ist und zwar um so grösser, je grösser die Oberfläche der untersuchten Präparate ist ("Oberflächeneffekt").

Andrerseits finden sich an Präparaten annähernd gleicher Oberflächen Unterschiede in der Entwässerungsgeschwindigkeit, welche nur durch verschiedenen Energieinhalt des Untersuchungsmaterials zu erklären sind ("Energieeffekt"), wie z.B. die bei Einhal-

- 17 -

tung verschiedener Fällungsbedingungen gewonnenen Präparate im Sinne der Untersuchungen Gjaldbaek's. Für das technisch hergestellte $Mg(OH)_2$ ist ein kompliziertes und bisher noch nicht voll zu überblickendes Zusammenwirken der beiden "Effekte" anzunehmen.

Es ist jetzt über eine röntgenographische Arbeit zu berichten, welche das Problem des "Halbbrennens" von Dolomit in eleganter Weise erklärt. Wie schon auf Seite 7 für Arbeit (1) referiert, gelangte es unter besonderen Vorsichtsmassnahmen Dolomit "halb" zu brennen. Falls der Dolomit ein Gemisch wäre, müssten sich bei der thermischen Zersetzung auf der Zeit-Temperaturkurve 2 Haltepunkte vorfinden, von denen der erste den Zerfall des $MgCO_3$, der zweite den des $CaCO_3$ darstellt. Tatsächlich wurden von Hedvall und Mitarbeitern Erhitzungskurven aufgenommen, welche zwei Haltepunkte zeigten und zwar bei 620° und bei 900° . In einem Gemisch müsste aber das $MgCO_3$ schon bei 450° beginnend einen Haltepunkt bei 550° zeigen, denn bei dieser Temperatur erreicht der CO_2 -Druck 1 At.

Für ein Doppelsalz dagegen darf nur ein einziger Haltepunkt auf der Erhitzungskurve auftreten, welcher dem Zersetzungssintervall des Doppelsalzes entspricht.

In der zu referierenden Arbeit wurden Dolomitproben von Scharzfeld bei 950° gebrannt und während des Brennprozesses laufend Proben entnommen und in ihnen der Glühverlust bestimmt. Von 14 Proben mit fallendem Glühverlust wurden Röntgenaufnahmen nach der Debye-Scherrer Methode gemacht. Weiter wurden Gemische von CaO und Dolomit und vor allem solche von CaO und Magnesit bei 700° verschiedenes Zeiten erhitzt und nach der gleichen Methode röntgenographisch untersucht. Aus der Auswertung der Röntgendiagramme ergibt sich, dass Dolomit ein ihm eigenes Gitter hat, also ein Doppelsalz ist (48,0 % Glühverlust). Bei 41,8 % Glühverlust treten die ersten Linien des MgO und gleichzeitig Linien des $CaCO_3$ auf, während sich Linien des CaO nicht finden. Zu niederen Glühverlusten fortschreitend nehmen die Linien des $CaCO_3$ und des MgO an Zahl und Intensität zu, bis bei einem Glühverlust von 33,1 % die ersten Intensitäten des CaO zu finden sind. Der Thermische Zerfall des Dolomits ist auf Grund dieser Feststellungen nur so zu deuten:

- 1) $CaCO_3 \cdot MgCO_3 \quad \Rightarrow CaO + MgO + 2 CO_2$
- 2) $CaO + CaCO_3 \cdot MgCO_3 \quad \Rightarrow 2 CaCO_3 + MgO$
- 3) $2 CaCO_3 \quad \Rightarrow 2 CaO + 2 CO_2$

Aus Dolomit lässt sich also nur deshalb ein "h lbgebranntes" Material herstellen, weil das CaO erst dann in Erscheinung tritt, wenn es nicht mehr mit noch vorhandenem $MgCO_3$ nach Gleichung 2) reagieren kann.

Bis zum Ende des Jahres 1937 sind die Bedingungen zur Herstellung eines für die Chlorierung geeigneten Magnesiumoxychlorides geklärt worden, das aus Bittererde und $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ gewonnen ist, sich in der üblichen Weise zu Formlingen verarbeiten lässt und etwa folgende Durchschnittszusammensetzung hat:

	$MgCl_2$	MgO	NaCl	KCl	CaO	SO_3	CO_2	H_2O	%
%	32,5	26,5	2,0	2,5	4,5	3,4	1,4	26,0	%

- 18 -

- 18 -

Die Arbeiten, welche bis zur Eignung des Produktes für die übliche Formlingsherstellung und über die Chlorierung dieser Oxychloridformlinge gemacht worden sind, sollen an anderer Stelle beschrieben werden. Hier soll über Untersuchungen berichtet werden, welche den Aufbau und die Zusammensetzung des Rohstoffes "Magnesiumoxychlorid" betreffen.

Bald nach dem Beginn der Verwendung von Oxychlorid im Werk Aken, wo gleichzeitig neben Oxychloridformlingen auch noch Bittererdeformlinge hergestellt wurden, konnte bei der Durchführung des täglichen Chlorierungsversuchs mit aus dem Betrieb genommenen Proben von Bittererde und Oxychlorid beobachtet werden, dass sich Schwanungen in der Aktivität der Bittererde mit einer Verschreibung von etwa 2 Tagen beim Oxychlorid in gleicher Richtung bemerkbar machen. Auch im Betrieb konnte die gleiche Feststellung gemacht werden. Um den Nachweis des Einflusses der Aktivität der Bittererde auf das daraus hergestellte Oxychlorid zu erbringen(23), wurden im Laboratorium aus Bittererden bekannter, verschiedener Aktivität und "Festlauge" ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) in einem Versuchsdrehofen Oxychloride möglichst gleicher Zusammensetzung mit einem Verhältnis von $MgCl_2$ zu freiem MgO von ca. 1,4 angefertigt. Die mit diesen Präparaten durchgeführten Chlorierungsversuche ergaben tatsächlich, dass aus aktivem MgO auch aktives Oxychlorid entsteht. Um auch den Einwand zu entkräften, dass das Verhältnis $MgCl_2$: freies MgO von Einfluss auf die Aktivität ist, wurden in einer zweiten Versuchsreihe aus je einem aktiven und einem wenig aktiven MgO Oxychloridproben mit je dem Verhältnis ca. 0,95 bzw. 1,50 hergestellt, welche wieder bestätigten, dass die Aktivität der Bittererde sich voll auf das daraus gewonnene Oxychlorid vererbt.

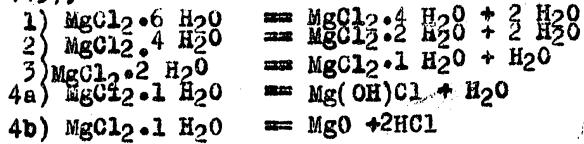
In einer früheren Arbeit (24) werden eine Reihe von in Bitterfeld gemachten Röntgenaufnahmen nach dem Debeye-Scherrer-Verfahren in Aken ausgewertet. Diese Aufnahmen sind von verschiedenen Präparaten, wie Festlauge ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O$), $Mg(OH)_2$, Bittererde, Bittererde- und Oxychlorid-Formlingen, Roh- und Trockenoxochlorid angefertigt worden. Für Bittererde konnten die Interferenzen von kubischem MgO mit einer Gitterkonstanten von 4,22 Å ermittelt werden. Für verschiedene hergestellte Bittererde-Formlinge, welche Unterschiede im Verhalten beim Chlorierungsversuch zeigten, konnten wohl Unterschiede in der Intensität, nicht aber in der Stellung der Linien gefunden werden. Beim Rohoxychlorid ist das Material zu klein, um Einflüsse des verschiedenen Verhältnisses $MgCl_2$ zu freiem MgO sicher aussagen zu können. Interessant ist die Feststellung, dass im Rohoxychlorid die Interferenzen des MgO nicht zu finden sind, während sie im Trockenoxochlorid deutlich auftreten, und dass die wichtigsten Linien des Rohoxychlorids im Diagramm des Bittererdeformlings erscheinen, während in den Aufnahmen von Oxychloridformlingen bevorzugt die Linien des Trockenoxochlorids gefunden werden.

Diese ersten röntgenographischen Untersuchungen waren mit einer Kamera mit nur 57,3 mm Durchmesser gemacht worden, sodass bei den sehr linienreichen Diagrammen nur geringe Auflösung und Genauigkeit erzielt werden konnte. Anfang 1943 war im Laboratorium Aken eine Röntgenapparatur nach Debeye-Scherrer mit einem $\Theta = 113,7$ mm zur Aufstellung gelangt, welche es gestattete, in einer Reihe von Untersuchungen, die sich bis in die jüngste Zeit erstrecken, das

- 19 -

Problem Magnesiumoxychlorid zu klären. Die Untersuchungen beziehen sich auf die thermische Zersetzung des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, die aus wässrigen Lösungen gebildeten Mg-Oxychloride und Sorezemente und die technischen Oxychloride nachwässriger Herkunft. Es soll jetzt im Zusammenhang über diese Arbeiten (25 bis 29) berichtet werden.

Die thermische Zersetzung des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ist in der Literatur verschiedentlich Gegenstand von Untersuchungen gewesen, so durch Moldenhauer (Z.anorg.Chem.51 (1906) 369-390), Treadwell und Zürrer (Helv.chim.Acta 15 (1932) 1271), Grube und Bräuning (Z.Eich. 44 (1958) 134-143, Treadwell, Cohen und Zürrer (Helv.chim.Acta 22 (1939) 449), wobei sich als Stufen der Zersetzung folgende ergaben:



Erstmalig wurde von Moldenhauer die Verbindung $Mg(OH)Cl$ (oder $MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$) festgestellt.

In der zu referierenden Arbeit wurden jeweils 200 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ "chem.rein", Merck in einem elektrisch geheizten Röhrenofen in einem einseitig geschlossenen Rohr, das am oberen Ende mit einem Asbestpfropfen verschlossen wurde, erhitzt. Nachdem einmal eine Temperatur-Kurve aufgenommen worden war, um zu ermitteln, bei welchen Temperaturen einzelne Zersetzungsstufen zu erwarten waren, wurde für eine Serie solcher Erhitzungen der Versuch jeweils an einer der Zersetzungsstufen abgebrochen und die so gewonnenen Präparate analytisch, mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Die Befunde gestatteten die Aufstellung nachstehender Zersetzungsfolge:

$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ fest, Smp. $117^\circ C$, $117 - 160^\circ$ $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ flüssig,
 160° : Beginn der Bildung von $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$, das bis 190° flüssig existiert,

190° : Übergang flüssig - fest, Beginn der Bildung von $MgCl_2 \cdot 2 H_2O$

240° : Übergang in $MgCl_2 \cdot 1 H_2O$,

285° : Übergang in $Mg(OH)Cl$, Mikroskopisch: spurenweise MgO -Oktaeder, röntgenographisch: Auftreten des Gitters v.Trockenoxyd, wenig MgO -Linien.

285 bis 520° : Gleichgewicht: $MgCl_2 \cdot 1 H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)Cl + HCl$, gleichzeitig beginnt das $Mg(OH)Cl$ sich langsam zu zersetzen.

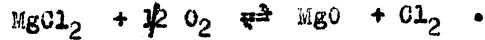
520° : Zersetzungstemp. des $Mg(OH)Cl$, der ste ste Salzkuchen wird mürbe,

röntgenographisch: viel $MgCl_2$ neben MgO u.wenig $Mg(OH)Cl$.
 Die Zersetzung des $Mg(OH)Cl$ geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



520 bis 680° : Gleichgewicht $MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgO + 2 HCl$, röntgenographisch: mit steigender Temperatur Zunahme $MgCl_2$, dann Abnahme $MgCl_2$ und Zunahme MgO .

Beim letzten Versuch wurde das $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ während 21 Stunden bis auf 670° erhitzt. Die Analyse des Präparates ergab: 92,1% MgO neben 7,2% H_2O . Es ist erstaunlich, wie hartnäckig das Wasser selbst bei so hohen Temperaturen festgehalten wird. Ist alles Wasser verschwunden, so hört die HCl-Bildung auf, und die Zersetzung dürfte zu verlaufen nach:



Die Kristallstruktur von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und von wasserfreiem $MgCl_2$ sind bekannt (Andress u. Gundermann, Z.Krist.(A) 87 (1934) 345-369). Für $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ liegt eine Baugruppe $Mg(H_2O)_6Cl_2$ vor, deren doppelt-primitiv, monoklines Gitter durch eine trikline, pseudo-rhomboedrische Aufstellung beschrieben werden kann. Vergleicht man diese Aufstellung mit dem Gitter des rhomboedrischen $MgCl_2$, so zeigt sich, dass die Kantenlänge der beiden Gruppierungen fast gleich lang, jedoch die Winkel beim Hexahydrat bedeutend grösser als beim wasserfreien $MgCl_2$ sind. dadurch erscheint die schmale langgestreckte Elementarzelle des wasserfreien Salzes wie durch die Hydratisierung aufgebläht bei gleichzeitiger Schrumpfung der Länge (16,8% beim $MgCl_2$ gegen 12,2% beim $MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Für das $Mg(OH)Cl$ ergibt die Auswertung der Aufnahmen ein hexagonales Gitter mit $a = 6,64 \text{ \AA}$, $c = 11,05 \text{ \AA}$, $c-a = 0,6$. Es liegt weder ein raum- noch ein gläichenzentriertes Gitter vor, vielmehr ist ein hexagonales Schichtengitter wahrscheinlich.

Es gelang, das Tetra-, Di- und Monohydrat rein herzustellen und ihre bisher unbekannten Debeeyogramme aufzunehmen.

Für das Gebiet der aus wässriger Lösung entstandenen Oxychloride und Sorelemente liegt eine umfangreiche Literatur vor, so von neueren Arbeiten: O. Lahrmann, Dissertation T.M. München 1910, Maeda und Yamane (Bull.Inst.Phys.Chem.Res.Tokio, 7 (1928) und Sei. Pap.Inst.Phys.Chem.Res.Tokio 4 (1926) 85), H.S.Lukens (Journ.Amer. chem.Soc.54 (1932) 2372, W.Feitknecht (Helv.chim.Acta 9 (1926) 1018, 10 (1927) 161, 13 (1930) 1380). Diese Untersuchungen ergaben für den Gleichgewichtszustand nur ein basisches Salz von etwa der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 10 - 12H_2O$, in welchem Verhältnis $MgCl_2 : MgO$ mit Sicherheit gleich 1 : 3 ist. Für Sorelment gehen die Ansichten über das Abbinden auseinander. Es wird festgestellt, dass die Zementeigenschaften stark von der Brenntemperatur des MgO und von der Konzentration des $MgCl_2$ abhängig sind.

In der zu referierenden Arbeit wurden zahlreiche Kristallisationsversuche meist in der Weise ausgeführt, dass wechselnde Mengen MgO oder $Mg(OH)_2$ in siedende $MgCl_2$ -Lösungen eingetragen, die Aufschüttung nach etwa 1 Stunde erhitzt, rasch heiß von der Festsubstanz abfiltriert und die Filtrate der Kristallisation überlassen wurden. Die Zeit bis zum Auftreten der ersten Kristalle war verschieden und hing von der Konzentration der angewendeten $MgCl_2$ -Lösungen ab, teilweise bildeten sich Kristalle schon nach wenigen Minuten, teilweise erst nach einigen Wochen. Für die von der Mutterlauge abfiltrierten und mit absolutem Alkohol bis zur Chloridfreiheit ausgewaschenen Kristallnadeln ergab die chemische Analyse Werte, welche recht gut mit der Zusammensetzung von $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$ übereinstimmten. Bei Verwendung konzentrierter $MgCl_2$ -Lösungen kristallisierte vor dem Auftreten der vorgenannten Verbindung häufig

- 21 -

rasch ein dendritisches Produkt aus, das nach längerem Stehen in sehr schöne, anscheinend kubische Formen überging, auf denen dann oft die Kristalle des Oxychlorides $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$ aufwuchsen. Vermutlich liegt in diesen scheinbar kubischen Kristallen ein weiteres neues Oxychlorid vor, denn sein Debeyogramm ist gänzlich verschieden von den bisher bekannten.

Bei der Untersuchung technischer Oxychloride nichtwässriger Herkunft galt es festzustellen, ob sich Qualitätsunterschiede im Rohoxychlorid im Röntgendiagramm bemerkbar machen, dann die Entwässerung des Rohoxychlorides zum Trockenoxy zu verfolgen, den Aufbau von Bittererde- und Oxychloridformlingen in rohem und verkaktem Zustand klarzustellen, um so Aifklärung zu erhalten, in welchem Zusammenhang die technisch verwendeten Rohstoffe mit den beiden bekannten Verbindungen $Mg(OH)Cl$ und $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$ stehen.

Beim Vergleich der Debeyogramme einer grossen Zahl aus verschiedenen Jahren stammender Proben von Rohoxychlorid fällt auf, dass in der Hauptsache zwei Typen von Diagrammen bestehen: ein linienreicheres¹ und ein linienärmeres². Die Linien des Typ 2 treten auch im Typ 1 auf und die zusätzlich im Typ 1 erscheinenden Hauptlinien stimmen mit denen des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ überein, sodass die Vermutung nahe liegt, dass im Typ 1 grössere Anteile von noch nicht ausreagiertem Hexahydrat vorliegen. Bei der Nachprüfung des Betriebsvorganges für die beiden Typen lässt sich aussagen, dass im Typ 1 überwiegend weniger aktive Produkte, im Typ 2 gut aber auch weniger gut reagierende Oxychloride vorliegen.

Bei der Entwässerung eines aktiven und eines weniger aktiven technischen Oxychlorides verschwinden bei einem Restgehalt von etwa 11 % Wasser das Gitter des Rohoxy ziemlich rasch und das Diagramm des Trockenoxy nimmt in entsprechender Weise zu. Mit dem Feinbau der Verbindung $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$ ist weder das Roh- noch das Trockenoxy identisch, dagegen stimmt das Gitter des Trockenoxy mit dem der Verbindung $Mg(OH)Cl$ überein. Der Vergleich von im Betrieb entwässerten Proben bestätigt den Befund der Laboratoriums-Entwässerung, jedoch treten bei den Betriebsproben sehr starke MgO -Linien auf, welche durch Intensität und Schärfe darauf hinweisen, dass grössere Mengen gut kristallisierten Magnesiumoxyds vorliegen, dessen geringe Aktivität aus der Untersuchung des thermischen Zerfalls von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bekannt ist. Bei einer nochmaligen Entwässerung grösserer Mengen von Rohoxy im Laboratorium bei 300° bzw. 400° C wird festgestellt, dass nach kurzer vorsichtiger Erhitzung die im Typ 1 vorhandenen kleinen Linien(Hexahydrat) verschwinden und dass sich bei weiterer schonender Erhitzung des Rohoxy auch bis zu einem Wassergehalt von 10 - 12 % erhalten lässt. Das so bei 300° hergestellte Trockenoxy mit Rohoxygitter wurde ebenso wie das bei 400° erhaltene Produkt Chlorierungsversuchen unterworfen, welche für das bei 300° gewonnene Präparat wesentlich günstiger verliefen als für die 400° - Probe. Bei der technischen Herstellung von Trockenoxy ist also eine möglichst schonende Temperaturbehandlung anzustreben.

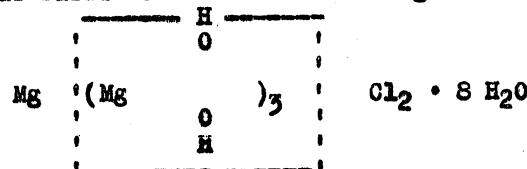
Durch neue Aufnahmen von Betriebsformlingen konnte die schon mitgeteilte Beobachtung bestätigt werden, dass im Bittererdeformling das Gitter des Rohoxychlorids haben MgO , im Oxychloridformling dagegen das Gitter des Trockenoxy $Mg(OH)Cl$ gefunden werden.

- 22 -

Die röntgenographisch verfolgte Trocknung eines aus wässriger Lösung gewonnenen Kristallisationsproduktes, das nach dem Auswaschen mit Alkohol einer Verbindung $MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot ca 13H_2O$ entsprach, zeigte schon nach gelinder Trocknung eine Vereinfachung seines sehr linienreichen Diagramms, um bei weiterer Entwässerung beim Übergang seines Wassergehaltes von 4 auf 3 % in ein neues hexagonales Gitter von $a = 3,20 \text{ \AA}$ und $c = 16,65 \text{ \AA}$ mit verhältnismässig einfacheem Diagramm überzugehen. Dieses Diagramm ist identisch mit dem von Feitknecht angegebenen Typ VI, das ein Einfach-Schichtengitter (Typ C 6) hat und der Verbindung $MgCl_2 \cdot 3 MgO \cdot 3 H_2O$ oder $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2$ entspricht. Es treten bei der thermischen Zersetzung von aus wässriger Lösung hergestellten Oxychloriden zwei definierte Verbindungen auf:
 $MgCl_2 \cdot 3 MgO \cdot 11 H_2O$ oder anders formuliert $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ und $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2$. Zwischen beiden ist die Existenz von einzelnen Zwischengliedern nach dem röntgenographischen Befund noch möglich.

Um das Verhalten dieser Verbindungen beim Chlorieren festzustellen, wurde eine grössere Menge $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ durch Fällung von $MgCl_2$ -Lauge mit Ammonium bestimmter Konzentration (nach in einem Vortrag von Herrn Dr. Reubke, Teutschenthal gemachten Angaben) hergestellt, bei 230° getrocknet (bis auf 24 % H_2O , theoretisch 19,8 % H_2O), mit Braunkohlenstaub zu Presslingen verarbeitet und im Laboratorium chloriert. Der Chlorierungsverlauf konnte als sehr gut bezeichnet werden.

Für den Aufbau der Verbindung $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ lässt sich auch eine komplexe Struktur annehmen (Vortrag Dr. Reubke), wie sie A. Werner (Ber. 40 (1907) 4441) für das basische Magnesiumbromid formuliert hat. Das basische Chlorid würde folgenden Aufbau haben:



Zur Aufklärung der Struktur wurde die Entwässerung mit der schon beschriebenen Thermowaage unter gleichzeitiger röntgenographischer Kontrolle untersucht. Bei ca 120° erfolgt die erste Wasserabspaltung, welche bei einem Restgehalt der Verbindung von 4 Molen H_2O noch eine kleine, reproduzierbare Unstetigkeit zeigt, die sich aber bei der röntgenographischen Verfolgung der Trocknung nicht bemerkbar macht. Die nächste Wasserabgabe setzt stark bei etwa 330° ein: es werden weitere 3 Mole Wasser abgegeben, wobei es sich mit Sicherheit (bei 330° gibt $Mg(OH)_2$ sein Wasser ab) um Hydroxyd-Wasser handelt. Der Gesamt-Gewichtsverlust betrug etwas mehr als 11 Mole Wasser, was durch eine schwache HCl -Abspaltung am Ende der Trocknung bedingt sein dürfte.

Wenn basische Magnesium-chloride oder -bromide, welche außer fast gleichen Debyeogrammen fast gleichen Entwässerungsverlauf zeigen und auch morphologisch einander sehr ähnlich sind, als "Hexoisalze" vorliegen, so müsste auch die entsprechende komplexe Base bestehen. Es gelang jedoch nicht, eine solche Base in festem Zustand durch Fällung aus $MgCl_2$ -Lösungen trotz bis zu 14-maligem Auswaschen der gebildeten Niederschläge mit Alkohol chloridfrei zu erhalten. Alle Präparate enthielten Oxychlorid und zeigten im

Debyeogramm neben den Hauptlinien des basischen Oxychlorides das Muster des $Mg(OH)_2$. Diese Interferenzen des $Mg(OH)_2$ waren aber bei zunehmender diffuser Schwärzung des Untergrundes der Aufnahmen teilweise stark verweitert, was auf das Vorliegen einer lamellaren Struktur parallel zur Basis (Arnfelt Struktur) hinweist.

Für das Vorliegen eines komplexen Aufbaues, bezw. gegen die Auffassung des basischen Oxychlorids als Doppelsalz spricht das hartnäckige Festhalten des Chlorides, das bei Doppelsalzen in Alkohol löslich ist.

Weiter wurde versucht die Vorgänge bei der Auflösung von MgO in $MgCl_2$ -Lauge mit mehr als ca 12 % $MgCl_2$, bzw. beim langsamem Versetzen von $MgCl_2$ -Lagen mit verschiedenen Basen, wie $NaOH$, NH_4OH , $Ca(OH)_2$, welche zu Lösungen führt, aus denen sich evtl. neben $Mg(OH)_2$ das Oxychlorid $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ kristallinisch abscheidet, durch potentiometrische Titration zu klären. Die Titrationen wurden mit einer Poggendorfschen Kompensations-Schaltung, einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument und mit der gegen $Ag-AgCl$ geschalteten Antimonelektrode durchgeführt. Verwendet wurden Lösungen mit einem Gehalt von 330 - 350 g/l $MgCl_2$. Die Titration mit $NaOH$ ergibt außer dem Anstieg bei der stöchiometrischen Ausfällung von $Mg(OH)_2$ eine schwache Stufe zwischen pH 9,5 - 10,2. Hinter dieser Stufe folgt in der Kurve ein horizontales Stück, in welchem sich also der pH -Wert trotz weiterer Zugabe von Lauge nicht ändert, das sich bis zu einer Konzentration von 12 % $MgCl_2$ erstreckt und das die Umwandlung des an der schwachen Stufe gebildeten Oxychlorids in Hydroxyd darstellt. Bei der Titration conc. NH_4OH ist der Sprung bei $pH = 9,5$ noch ausgeprägter, während der Sprung für die stöchiometrische Fällung des $Mg(OH)_2$ wegen der Bildung von NH_4 Komplexen ausbleibt. Die Titration mit Kalkmilch zeigt den ersten Sprung (Oxychlorid) nicht, dagegen tritt er bei Verwendung von Dolomit-Milch recht gut auf, während das waagerechte Kurvenstück bei Mgf 12 % $MgCl_2$ nicht beobachtet werden kann. Bei zahlreichen Versuchen unter analytischer, potentiometrischer, mikroskopischer und röntgenographischer Kontrolle gelang es mit Dolomit nicht, das reine Oxychlorid $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ zu fällen. Immer ergaben sich Gemische von Oxychlorid mit Hydroxyd, teilweise sogar nur Hydroxyd. Es war also nicht möglich, das dolomitische MgO in Oxychlorid umzuwandeln. Bei mild gebranntem Dolomit fiel das Hydroxyd häufig schleimig aus, was mit den Beobachtungen von Feitknecht (Z. angew. Chem. 52 (1939) 206) übereinstimmt, wonach nur MgO nicht aber $Mg(OH)_2$ in basisches Salz übergeht.

Bei den klaren Lösungen, welche man bei der Auflösung von MgO in $MgCl_2$ -Lauge oder beim Fällen von $MgCl_2$ -Lauge mit Ammoniak bei bestimmten Konzentrationsbedingungen erhält (benutzt nur Kristallisation von $MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$) dürfte es sich bei dem errechneten sehr kleinen Löslichkeitsprodukt nicht um eine Lösung des Oxychlorids handeln. Titriert man eine solche Lösung potentiometrisch mit HCl , so sinkt zunächst der pH -Wert auf ein Minimum ab, wobei eine Trübung auftritt. Bei weiterer Säurezugabe steigt der pH -Wert wieder an, bis die Lösung am Äquivalenzpunkt, der einen schroffen Absturz des pH -Wertes bringt, wieder klar wird. Diese Erscheinung unterstützt die Annahme einer komplexen Base in der Lösung (siehe auch Hayek, Z.anorg.Chem.219(1934) 296), wohingegen für die festen Salze ein komplexer Aufbau geringe Wahrscheinlichkeit hat.

Zum Vergleich mit der Entwässerung von reinem $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ wurden auch zwei in ihrer Aktivität verschiedene, technische Oxychloride bei Beobachtung des Vorganges mit der Thermo-waage getrocknet. Die Probe des aktiven Materials hatte ein Verhältnis $MgCl_2 : MgO = 1.13$, während die des weniger aktiven Materials den Wert 0,89 für diese Verhältnis besass. Probe 1 zeigte bei genauer gleicher Temperaturbehandlung der beiden Proben einen höheren Glüh-verlust, der bei dem höheren Faktor sicher auf den größeren Gehalt am $MgCl_2 \cdot xH_2O$ zurückzuführen ist. Die Entwässerung vollzieht sich in beiden Proben in zwei grossen Stufen, von denen die erste bei etwa 140° beginnt und bei ca 320° endet, während die zweite Stufe, die Abgabe des Hydroxyds Wassers überhalb etwa 320° einsetzt. In der ersten, ausgedehnten Stufe tritt bei etwa 260° noch eine Unstetigkeit auf, die mit dem Übergang von Di- zu Monohydrat des $MgCl_2 \cdot xH_2O$ in der Temperatur zusammenfällt (ca 250°) und deshalb bei dem Überschuss des wasserhaltigen Chlorides im Oxychlorid mit diesem Vorgang zu erklären ist. Bei technischen Oxychloriden lässt sich dieser Überschuss an $MgCl_2 \cdot xH_2O$ mit Alkohol extrahieren und man gelangt bei dieser Extraktion fast stets zu Präparaten mit einem Faktor von etwa 0,8. Dem Beginn der ersten Stufe entspricht ein Gehalt von Restwasser von etwa 11 %, bei dessen Unterschreitung schon bei der Beschreibung des thermischen Zerfalls von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ die Bildung von $Mg(OH)Cl$ festgestellt worden war. Gleichzeitig entspricht diese Stufe aber auch dem Haltepunkt, an welchem die Verbindung $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ihr Kristallwasser abgibt.

Berechnet man für ein technisches Oxychlorid mit einem $MgCl_2 : MgO$ -Faktor von 1,4 die in ihm mögliche Menge der Verbindung $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2$ unter der Annahme, dass der ganze Gehalt an freiem MgO in Form dieser Verbindung vorliegt, so sind etwa 56 % des Gesamtgehaltes an $MgCl_2$ unterzubringen. Der Rest des $MgCl_2$ dürfte in Form eines $MgCl_2$ -Hydrates vorliegen. Die Verbindung $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2$ hat einen $MgCl_2 : MgO$ -Faktor von 0,8. Es war nun interessant, mit einem Oxychlorid dieses Faktors einen Chlorierungsversuch durchzuführen. Es wurden zwei Oxychloride auf verschiedenen Wegen hergestellt. Einmal wurde technische Bittererde (Glühverlust = 8,3 %, $MgO = 74,5\%$) mit Festlauge im entsprechenden Verhältnis gemischt und in einem kleinen Drehofen bei 300° zur Reaktion gebracht. Im zweiten Falle wurde Bittererde (Glühverlust = 10 %) mit wässriger $MgCl_2$ -Lauge umgesetzt, und zwar so, dass die Bittererde mit der entsprechenden Menge Kohlenstaub vermischt und zu dieser Mischung die benötigte Menge heißer ($80 - 100^\circ$) Lauge unter Durchkneten zugefügt wurde. Aus diesem Ansetz wurden ohne Torfzusatz Formlinge hergestellt, die in einem kleinen Drehofen mit Außenheizung bei 300° während 8 Stunden erhitzt wurden. Das im Fall 1 hergestellte Oxychlorid erwies sich nach der Röntgenanalyse als hauptsächlich aus der gewünschten Verbindung $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2$ bestehend. Es wurde in Mischung mit Braunkohlenstaub zu Presslingen verarbeitet. Die Presslinge hatten einen Faktor von $MgCl_2 : MgO = 0,80$, die Formlinge = 0,83. Die Versuchschlorierung verlief im Fall 1 sehr gut, im Fall 2 sogar ausgezeichnet. Bei 2 war der HCl-Gehalt des Abgases ungewöhnlich niedrig. Die Chlorausbeuten waren auf Gaschlor bezogen ca. 86 % bzw. 96 %.

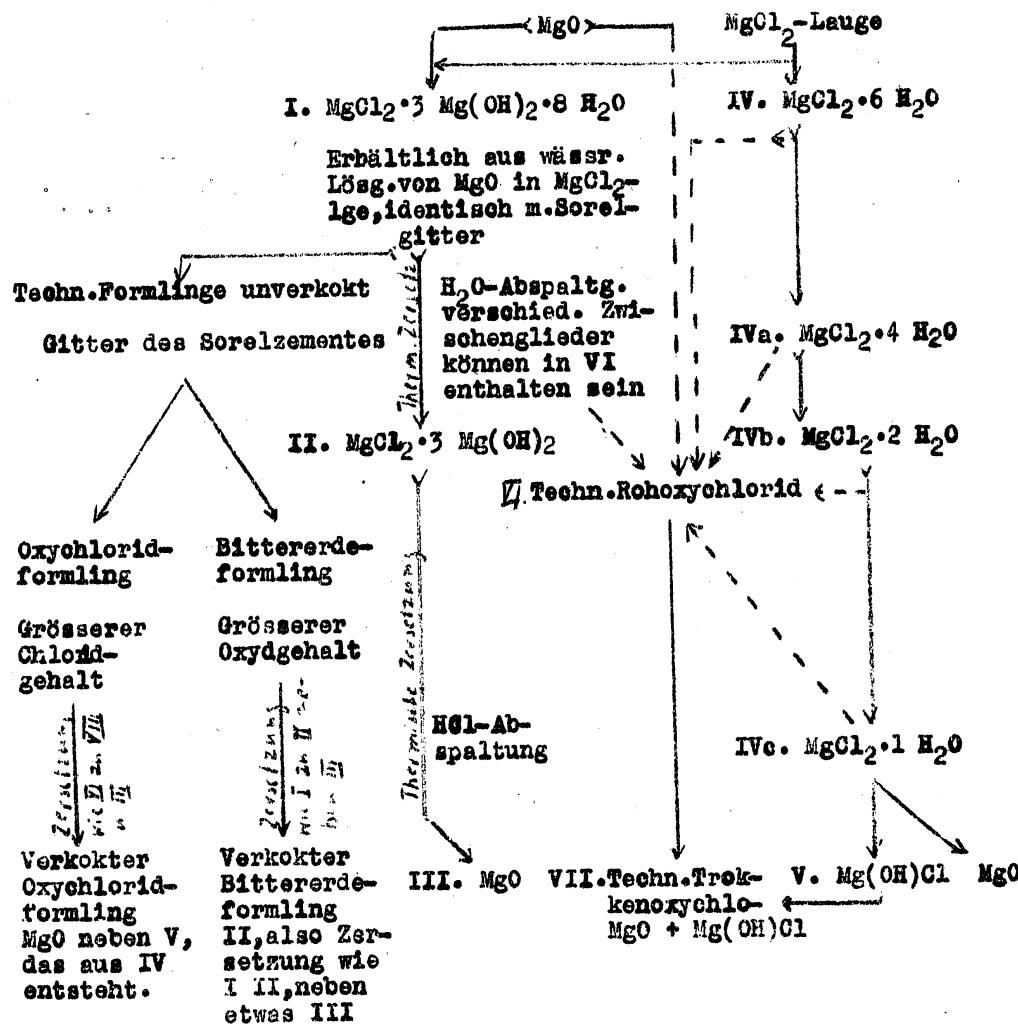
Die ~~Erziehung~~ Beziehungen der technischen Oxychloridprodukte der Magnesiumfabrikation zu den im Laboratorium gewonnenen Präparaten sind in dem aus der rezipierten Arbeit entnommenen Schema auf Seite 26 dargestellt. Das Schema ist nach einer Mitteilung des Verfassers der Arbeit, Herrn Dr. Wehner, dahin ergänzt, dass sich die Verbindung

$MgCl_2 \cdot 3 Mg(OH)_2$ aus Magnesiumchlorid-Tetrahydrat und Bittererde bei Temperaturen von etwa 300° herstellen lässt.

Auf der rechten Seite des Schemas ist die thermische Zersetzung des $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ dargestellt, welche als interessierendes Endprodukt zur schlecht chlorierenden Verbindung $Mg(OH)Cl$ neben MgO führt (IV - V). Das aus wässriger Lösung kristallisierende I geht bei schonender Entwässerung in das gut chlorierende II über, das sich bei weiterer Erhitzung unter HCl-Abspaltung in das wenig aktive III zersetzt. In VI , das aus MgO und IV hergestellt wird, sind die verschiedenen Zersetzungprodukte von IV (a - c) neben II und evtl. Zwischenglieder der Entwässerung von I enthalten. Bei der technischen Trocknung geht VI unter Zersetzung in VII über, das aus III und V zusammengesetzt ist. Die linke Seite des Schemas stellt die Beziehungen von unverkokten und verkokten Oxychlorid - und Bittererdeformlingen zu den schon aufgeföhrten Produkten dar. Im unverkokten Formling ist in mehr oder weniger grossen Anteilen I enthalten. Bei der Verkokung tritt durch thermische Zersetzung im Oxychloridformling III neben V auf, während der Bittererdeformling II neben III enthält. Aus dem Schema ergibt sich, dass gleichgültig, wo die bei der technischen Verarbeitung des Rohstoffes "Bittererde" oder "Magnesiumoxychlorid" erforderliche Wärmebehandlung einsetzt, ob beim Trocknen des Oxychlorids oder bei der Verkokung von Bittererde - oder von Oxychlorid-Formlingen, eine Verschlechterung der im Rohstoff gegebenen Aktivität dann eintritt, wenn die Wärmebehandlung nicht sehr schonend erfolgt.

An dieser Stelle soll über eine Untersuchung an Vorprodukten der Magnesiumgewinnung mit dem Elektronen-Mikroskop (Übermikroskop, im weiteren Text mit U.-M. bezeichnet) berichtet werden, welche in sehr schöner Weise die Befunde der soeben referierten Arbeiten ergänzt (30). Es gelang bei der Untersuchung von technischen $Mg(OH)_2$ -Produkten erstmalig eine Arnfelt-Struktur, wie auf Seite 21 erwähnt, im U.M. sichtbar zu machen (Marx u. Wehner, Kolloid Z. 105 (1934) 226). Es wurde der Einfluss der Hydratationszeit von gebranntem Dolomit und der Konzentration der Dolomitmaische auf die Korngrösse des durch Umsetzung mit $MgCl_2$ -Lauge entstehenden $Mg(OH)_2$ untersucht mit dem Ergebnis, dass durch längere Hydratation des Dolomits als etwa 1 Stunde ein Kornwachstum des Hydroxydes auftritt, das die Reaktionsfähigkeit des Hydroxydes (Lösungswärme) und damit des daraus hergestellten Oxyds 6 Lösungswärme , Farbstoffsorption und Chlorierungsversuch) herabsetzt . Hydratationszeiten von z.B. 4 Stunden ergaben Teilchen von mehrfachem Durchmesser des nur 1 Stunde hydratisierten Dolomits. Bei der Untersuchung konzentrierter Dolomitmaischen mit $MgCl_2$ -Lauge zeigten sich auch kompaktere Kristalle von $Mg(OH)_2$ als bei der Benutzung verdünnterer Maischen. Weiter wurden bei der Fällung von $Mg(OH)_2$ aus $MgCl_2$ -Lauge mit Kalkmilch grössere Kristalle dann im U.-M. beobachtet, wenn die Kalkmilch zur Lauge , als wenn umgekehrt die $MgCl_2$ -Lauge in die Kalkmilch gegeben wurde.

Beziehungen der technischen Oxychlorid-Produkte der Mg-Fabrikation
 zu den im Laboratorium gewonnenen Präparaten.



Weiter wurde mit dem U.-M. der Einfluss wiederholten Hydratisierens und neukalzinierens auf die Korngrösse von MgO beobachtet, wo bei nach jeder Kalzination die Reaktionsfähigkeit des erhaltenen MgO durch Bestimmung der Lösungswärme, der Farbstoffsorption und mittels des Chlorierungsversuchs festgestellt worden ist. Eine Partie MgO wurde erst 1 Stunde hydratiert, das entstandene Hydroxyd nach dem Filtrieren jeweils auf etwa 6 % Glühverlust entwässert und darauf bis zum acht Mal in gleicher Weise behandelt. Von jedem Hydroxyd und jedem Oxyd wurde eine Probe zur Untersuchung entnommen. Es zeigte sich, dass die relativ grossen Hydroxyd-Teilchen bei der Entwässerung in feinere Partikel zerlegt werden aber als Haufwerke bei einander bleiben. Bei der erneuten Hydratation bilden sich Hydroxydteilchen von etwa der alten Grösse zurück. Erst nach der Hydratation des vierten MgO der Serie trat das Ausheilen der $Mg(OH)_2^-$ Partikel nicht mehr ein und das fünfte MgO der Serie ist von sehr grosser Kornfeinheit, die sich in den folgenden Hydroxyden und Oxyden kaum noch verstärkt.

Die Werte der Lösungswärme und der Versuchschlorierung zeigen beim vierten MgO ein Maximum, die Entwässerungsgeschwindigkeit an der gleichen Stelle ein Minimum. Die Farbstoffsorption steigt dem Befund im U.-M. entsprechend weiter an, durchläuft aber beim vierten MgO einen Wendepunkt. Kurvenmässig aufgezeichnet hat die Farbstoffsorption Ähnlichkeit mit einer photographischen Schwärzungskurve. Diese Beobachtungen bestätigen das Abhängen der Aktivität eines MgO von der Feinheit seiner Aufteilung bis zum vierten MgO. Über die an dieser Stelle erreichte Kornfeinheit hinaus bringt eine Steigerung der Oberfläche keinen Zuwachs, sondern eine Abnahme der Aktivität. Auch das Minimum der Entwässerungsgeschwindigkeit bestätigt das Vorliegen der aktivsten Form für das vierte MgO, da der Wasserdampfdruck aktiver Präparate kleiner ist als derjenige weniger aktiven Materials.

Über die Kristallisationsformen der im Schema (vorige Seite) aufgeführten Verbindungen war bekannt, dass I in langen Nadeln, häufig unter Bildung von Spärolithen kristallisiert. Auch in II und III konnten sehr lange, ausserordentlich dünne Nadeln beobachtet werden. Für VI reicht, ebenso wie für VII das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops nicht aus, um Angaben über Kristallformen zu machen. Hier hat die Untersuchung im U.-M. die Beobachtung nadelförmiger, teilweise faseriger Kristalle von 1 - 2 Mikron Länge und 0,1 Mikron Dicke neben oft kompakten hexagonal-pseudomorphem MgO möglich gemacht. Die mit dem U.-M. erhaltenen Ergebnisse bestätigen also in sehr schöner weise die röntgenographisch gewonnenen Befunde.

Für die grosstechnische Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid durch Chlorierung nach dem Verfahren der I.G. Farbenindustrie A.G. muss der MgO-haltige Rohstoff (wegen der Ausbildung des Chlorierers als Schachtofen) in Mischung mit dem für das Verfahren erforderlichen Reaktionskohlenstoff in Gestalt von Formkörpern (Form bzw. Presslinge) zum Einsatz kommen. Die Chlorierbarkeit dieser Formkörper hängt stark von der Aktivität der zu ihrer Herstellung benutzten Magnesia ab. Der Übergang vom gebrannten Magnesit mineralischer Herkunft zur aus Dolomit und $MgCl_2$ -Lauge gewonnenen Bittererde brachte in Bezug auf Reaktionsfähigkeit des MgO einen grossen Fortschritt. Jedoch unterliegt die an sich hohe Aktivität der Bittererde starken Schwankungen, welche abhängig sind vom Brennvorgang des Dolomits und von den Bedingungen, unter denen er mit $MgCl_2$ -Lauge umgesetzt wird. Das gefällte Magnesiumhydroxyd enthält einen grossen Teil der Verunreinigungen des Dolomits und der $MgCl_2$ -Lauge, wie Kieselsäure, Eisen- und Aluminiumoxyd oder Gips.

und weiter den im Dolomit als CaCO_3 , bei der Umsetzung vorliegenden Kalk, der unter den Bedingungen der technischen Herstellung des Magnesiumhydroxyds nicht in Chlorid überführt wird. Eisen- und Aluminiumoxyd werden bei normalen Chlorierungstemperaturen vollständig in ihre flüchtigen Chloride umgewandelt, sind also im erzeugten Magnesiumchlorid praktisch nicht enthalten, erfordern aber zu ihrer Verflüchtigung Chlor. Die Kieselsäure wird unter normalen Chlorierungsbedingungen nur spurenweise in SiCl_4 umgesetzt, bringt aber dadurch Verluste an MgCl_2 , dass die Reinigung des Chlorierers von den sich unchlorierbar absetzenden Stoffen mit steigendem Gehalt an Kieselsäure in kürzeren Perioden erfolgen muss. Sehr unangenehm ist ein Kalkgehalt des Magnesiumhydroxyds, der über Spuren hinausgeht. Das CaO wird zu seinem wasserfreiem Chlorid unter Verbrauch von Chlor umgesetzt und da das gebildete CaCl_2 nicht flüchtig ist, sammelt es sich in dem der Elektrolyse unterworfenen Salzgemisch an. Höhere Gehalte an CaCl_2 in der Salzschnmelze als etwa 50 % bedingen aber Störungen in der Elektrolyse und erfordern die Entnahme eines Teiles des Elektrolyten und seine Verdünnung mit NaCl zur Herabsetzung des Gehaltes an CaCl_2 , bringen also wiederum Verluste an Komponenten des Elektrolyten.

Ein Verfahren, das diese Nachteile vermeidet und es gleichzeitig gestattet, weniger reine, d.h. wertvolle MgO -haltige Rohstoffe einzusetzen, geht folgenden, an sich bekannten Weg (31): Gebrannter Dolomit oder gebrannter Magnesit oder irgend ein anderes MgO -haltiges Material wird mit Wasser hydratisiert. Die erhaltene Masse wird mit CO_2 -haltigen Gasen, z.B. den Abgasen des Brennprozesses von Kalkstein oder Rohdolomit unter Umständen unter Druck behan delt, wobei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in CaCO_3 umgesetzt wird, während das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ als $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ in Lösung geht. Die Magnesiumbikarbonat-Lösung wird von den Verunreinigungen abfiltriert und geht z.B. beim Erhitzen leicht in ein basisches Magnesiumkarbonat über, das sich zu einem sehr aktiven MgO von grosser Reinheit kalzinieren lässt.

Über ein solches Verfahren finden sich in der Literatur schon einige Hinweise, so für Dolomit als Ausgangsmaterial bei : F. Mindeisen (Polytechn. Notizblatt 15 (1860) 81 u. Iber.ch.Technol. 1860, 256), H.L. Pattinson (Engl.Pat. 9162 (1841), Chem.N. 8 (1863) 128, E.du Bois (Franz.Pat. 728 202 (1932) und für Magnesit als Ausgangs material bei: R.D.Crowell (Am.Pat. 1 573 632 (1925), B.B. Grunwald (Am.Pat. 1 573 603 (1924) u. Can.Pat. 328 196 (1931), Lüneburger Isoliermittel u. Chem.Fab. A.G. (Franz.Pat. 740 763 (1932), H. Blahetek (Ustr.Pat. 131 566 (1929), Marine Chemicals Co.Ltd (Am.Pat. 2 139 934 (1936).

In der Arbeit (31) wird eine Apparatur zur Durchführung der Reaktion ohne Anwendung von Rührwerken beschrieben, welche aus einzelnen Rohren oder Türmen besteht, in denen sich am unteren Ende je ein Gasverteiler befindet, sodass das CO_2 -haltige Gas möglichstv fein verteilt in die Reaktionslösung eingedrückt werden kann. Durch das Gas erfolgt in den Rohren oder Türmen eine lebhafte Zirkulation der Reaktionslösung. Geeignete Zusammenschaltung einer Anzahl von Rohren oder Türmen ermöglicht es bei entsprechender Strömungs geschwindigkeit des Gases seinen CO_2 -Gehalt vollständig auszunutzen und auch kontinuierlich zu arbeiten. Das Fortschreiten der Umsetzung kann durch Kontrolle des pH -Wertes der Umsatzlösung leicht verfolgt werden. Eine Dolomitmasse hat z.B. ein pH von etwa 12,6 , das sich

- 29 -

bis zur vollständigen Abscheidung des Kalks auf etwa 12 erniedrigt, dann stürzt das p_{H} auf den Wert 8 herab, um sich mit der fortschreitenden Bildung von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, einem Endwert von 7,8 zu nähern. Die Umsetzung geht unter einem Überdruck von etwa 2 atü viel rascher vor sich, gleichzeitig wird etwa die 3-fache Endkonzentration an $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ erreicht. Das CaCO_3 fällt in sehr gut filtrierbarer Form an. Im Niederschlag verbleiben neben dem CaCO_3 sämtliche Verunreinigungen des MgO-haltigen Ausgangsmaterials. Die Ausfällung der Magnesiumbikarbonat-Lösung kann durch Erhitzen bewirkt werden und ergibt Spärolite von $4\text{MgO} \cdot 3 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Sie kann weiter durch Einröhren von MgO oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei mässiger Temperatur (50°) erreicht werden und ergibt dann MgCO_3 . Schon bei längerem Stehen an der Luft bei Zimmertemperatur fällt $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in grossen, nadelförmigen Kristallen aus. Bei heißer Ausfällung des basischen Karbonates kann das Filtrat dazu benutzt werden, um neuen Rohstoff anzumaischen und zu hydratisieren. Wird Dolomit als Rohstoff verwendet, so braucht er nur bis auf einen Restgehalt an CO_2 von etwa 20 - 25 % gebrannt zu werden. Bei Benutzung von Dolomit verbleiben nach beendeter Reaktion noch etwa 1 bis 5 % MgO im Rückstand, welche nicht in Bikarbonat umgesetzt worden sind. Der Gehalt an CaO in dem beim Erhitzen ausgefallenen basischen Karbonat betrug stets unter 1,0 %. Durch Kalzinieren bei 500° aus dem nadelförmigen basischen Karbonat hergestellten MgO zeigt noch Kristall-Bruchstücke, welche ihre Doppelbrechung eingebüßt haben, also eine Pseudomorphose von MgO nach dem Karbonat darstellen. Das MgO befindet sich in einem labilen Kristallisationszustand, der es außerordentlich aktiv macht, sodass Presslinge aus diesem MgO mit Kohlenstaub sich ganz glatt chlorieren lassen.

In einer weiteren Arbeit (32) wird der Reaktionsmechanismus bei der Herstellung von $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen geklärt. Zuerst werden Aufschlammungen von reinem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. reinem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ getrennt voneinander karbonisiert und der Vorgang durch Bestimmung der spez. Leitfähigkeit, des p_{H} -Wertes, der Temperatur und der Menge des nicht adsorbierten CO_2 im Abgas verfolgt. Für alle Versuche wurde ein Gasgemisch aus 70 % Pressluft und 30 % CO_2 aus einer Stahlflasche verwendet. Die Temperatur der Maische steigt in beiden Fällen (beim MgO weniger als beim CaO) gleichmässig bis zum Ende der Karbonisierung an. Bei Kalk findet sich bis zum Ende der CaCO_3 -Abscheidung kein CO_2 im Abgas. Bis zum gleichen Punkt (Ende der CaCO_3 -Abscheidung) bleiben auch die Werte der Leitfähigkeit und des $p_{\text{H}} 12,6$ konstant, um dann schroff abzusinken. Das p_{H} fällt auf 7,0 und bleibt dort bis zum Abbruch des Versuches. Die Leitfähigkeit steigt nach ihrem Minimum wieder an, was auf Bildung von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ zurückzuführen ist, und wird mit der Einstellung des Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichtes dieser Verbindung wieder konstant. Durch die Bildung des Bikarbonates zeigt die Kurve des CO_2 -Gehaltes im Abgas eine schwache Richtungsänderung. Bei Magnesia steigt die spez. Leitfähigkeit sofort an, um bei der Sättigung der Lösung an Bikarbonat ebenso wie der p_{H} -Wert konstant zu werden. Das p_{H} hat entsprechend dem Dissoziationsgleichgewicht des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im Anfang einen Wert von 9,3 und fällt im Laufe der Karbonisierung auf etwa 8,0 ab (entsprechend einer Konzentration von etwa 5 g MgO als Bikarbonat je Liter). Die Kurve des CO_2 -Gehaltes im Abgas durch-

- 30 -

- 50 -

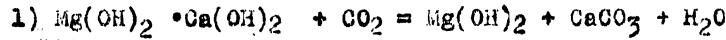
läuft am Anfang des Versuches ein Minimum, das durch die CO₂-Aufnahme des Wassers und den gleichzeitigen Beginn der Karbonisierungsreaktion erklärt werden kann.

Bei Verwendung von Dolomit und etwas erhöhtem Druck (3-4 m Wassersäule) zeigte es sich, dass bei Gegenwart von Mg(HCO₃)₂ die Bildung von Ca(HCO₃)₂ stark zurückgedrängt wird, sodass der CaO-Gehalt des Endproduktes den schon genannten niedrigen Wert hat. Weiter ergab sich, dass die Geschwindigkeit des Karbonisierungsvorganges bei verschiedenen Dolomitsorten, ebenso die bei einer Versuchsdauer bis etwa 5 Stunden erreichte Endkonzentration an Magnesiumbikarbonat, verschieden sind. Die Unterschiede in den Endkonzentrationen lassen sich nur so erklären, dass sich die Lösungsgleichgewichte während der Versuchsdauer doch noch nicht vollständig eingestellt hatten, trotzdem stets Bodenkörper vorhanden war und etwa gleiche Temperaturen vorlagen.

Die Verwendung von Gasverteilern mit verschiedenen grossen Bohrungen zeigen, dass mit wachsender Feinheit der Gasblasen die Karbonisierungszeit abnimmt. Da bei halbtechnischen Versuchen festgestellt werden musste, dass sich Diesenbohrungen unter 1 mm & sehr bald vertropfen, dürfte um 1 mm der kleinste technisch verwendbare Bohrungsdurchmesser für solche Gasverteiler sein.

Versuche bei Temperaturen der Maische von 16 - 20°, von 20 - 25° und von 40° ergeben im Bezug auf die erreichte Endkonzentration an Bikarbonat, dass die Löslichkeit des Bikarbonates mit steigender Temperatur abnimmt. Da mit fallender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, dürfte es am vorteilhaftesten sein, die Karbonisierung bei 20 - 25°C durchzuführen, wobei eine Konzentration von 7,7 g MgO als Bikarbonat -1 bei Verwendung des gleichen Dolomits erreicht wurde. Ferner wurde festgestellt, dass Druckunterschiede von 20 bzw. 200 cm Wassersäule sich stark in der Reaktionsdauer und der erreichten Endkonzentration bemerkbar machen. Im ersten Fall wurde in 8 Stunden eine Endkonzentration von 3,4 g MgO-1, im zweiten in der halben Zeit eine solche von 5,9 g MgO-1 erreicht.

Um den Reaktionsverlauf zu klären, wurden nochmals einige grössere Anzahl von Versuchen in zwei Umlaufapparaten (Vergl. 31) von 2 bzw. 4 m Höhe gemacht bei Messung der spez. elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes, der Temperatur, des CO₂-Gehaltes im Abgas, des spez. Gewichtes der Lösung und der Kontrolle der analytischen Zusammensetzung von Lösung und Bodenkörper. Die Karbonisierung verläuft folgendermassen: Mit Beginn des Einleitens des CO₂ beginnt die Fällung des Ca(OH)₂ als CaCO₃, bis zur vollständigen Beendigung der Fällung ist noch kein Mg(OH)₂ in Lösung gegangen. Ist das CaCO₃ vollständig ausgefällt, so geht es nicht als Bikarbonat wieder in Lösung, vielmehr setzt in diesem Augenblick die Bildung von Mg(HCO₃)₂ stark ein, bis die der Löslichkeit entsprechende Endkonzentration an Magnesiumbikarbonat erreicht ist. Nach einer Versuchsdauer von 11 Stunden sind im Rückstand noch 3,5 % MgO ungelöst verblieben. Die Karbonisierungsreaktion von Dolomit lässt sich also darstellen:



- 31 -

Um den Einfluss des Druckes bei der Bildung von Magnesiumbikarbonatlösungen zu untersuchen, wurden in einer unfangreichen Arbeit (33) Versuche in einer bis zu 6 atü druckfesten Apparatur durchgeführt. Als Druckbehälter diente ein schmiedeeisernes Rohr von 80 mm Länge und 660 mm Gesamthöhe, das zum Schutz gegen den Angriff der Kohlensäure mit einer etwa 1,5 mm starken Schicht von Inertolmasse (Spachtelmasse zur Isolierung von Gebäudeteilen von der Fa. Lechner, Stuttgart) ausgestrichen war. Diese Schutzschicht hielt ohne Erneuerung mehrere hundert Versuche aus. Am unteren Ende des Druckrohres war als Gasverteiler eine Glasfritte G - 4 von Schott u. Gen., Jena, von 60 mm wirksamen Durchmesser eingesetzt. Ein über der Fritte angebrachter kleiner Hahn gestattete die Entnahme von Proben während des Versuches. Da sich im Laufe der Versuche ziemliche Temperaturerhöhungen während der Karbonisierung ergaben, wurde der Autoklav mit einem Kühlmantel versehen. Auf dem Deckel des Druckrohres waren angebracht: ein Sicherheitsventil, ein Nadelventil zur ~~genau~~ genauen Einstellung der Gasmengen und ein Manometer. Zur Verwendung kamen Gemische von Luft und CO₂. Beide Gase wurden Stahlfälschen entnommen und ihr Mischungsverhältnis ließ sich an zwei getrennten Differentialmanometern mit Versuchs-Stahl scheiben (Mengenmesser) genau einregulieren. Der Eintritt des CO₂-haltigen Gasgemisches erfolgte in das Druckrohr unterhalb der Fritte. Das Abgas passierte eine Gasuhr. Die Füllung des Druckrohres betrug bei jedem Versuch 2 l Flüssigkeit unter folgendem in der Weise, dass Druckluft durch die Fritte geleitet, die Maische eingefüllt, der Apparat geschlossen und CO₂ in dem gewünschten Mischungsverhältnis der Luft zugesetzt wurde. Dann erfolgte die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches an dem den Gasaustritt regelnden Nadelventil auf 5 l Gas je Minute bis der gewünschte Überdruck erreicht war.

In der Literatur werden für die Löslichkeit des Mg(HCO₃)₂ in Wasser unter CO₂-Druck sich widersprechende Angaben gefunden. In einer Reihe von Arbeiten fehlen Angaben des verwendeten Ausgangsmaterials. Meist wurde MgCO₃ · nH₂O benutzt: Merkel (Wagners Jahresbericht d. Chem. 13 (1867) 213), Beckarts (Arch. Pharm. 18 (1881) 429), Engel und Ville (Ann. Chim. phys. 13 (1888) 349 u. C. r. 93 (1881) 340), O. Hachnel (Journ. prakt. Chem. 2, 106 (1924) 61). Es wird für einen Druck von 6 atü bei 19°C und Verwendung reiner Kohlensäure eine Löslichkeit von 23,2 g MgO-1 als Bikarbonat von Hachnel angegeben, sodass bei gleichem Druck und Verwendung von nur 40 %igem CO₂ mit einer dem Partialdruck entsprechenden Löslichkeit von nur etwa 17 g MgO-1 zu rechnen ist.

Das Ergebnis der zahlreichen in Arbeit (33) durchgeführten Versuche kann zusammengefasst werden:

Bei Verwendung eines Gases mit einem Gehalt von 40 % CO₂ und Einsatz von gebranntem Magnesit zur Karbonisierung werden bei Gasdrücken von 6 atü Lösungen von über 30 g MgO-1 als Bikarbonat erhalten, wenn die Temperatur der Maische während der Umsetzung nicht über 25 bis 26°C steigt. Anscheinend bildet MgO mit CO₂ übersättigte Lösungen oder Komplexverbindungen. Lösungen dieser Konzentration sind aber sehr instabil, ausserdem sinkt die Ausbeute an MgO in der Lösung - in Bezug auf das im Rohstoff eingesetzte MgO - stark ab. Bei Bikarbonatkonzentrationen von 25 g MgO-1 erreichen

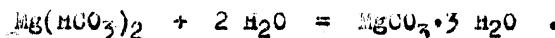
die Aufschlisse Ausbeuten von 93 %. Die Korngrösse des Ausgangsmaterials hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Karbonisierung und auf die Ausbeute. 6 Durchgang durch DIN-Sieb 70 ohne Rückstand bzw. 90 % Durchgang durch DIN-Sieb 100. Bei Verwendung von Material, das ohne Rückstand DIN-Sieb 50 passiert hatte, ging die Ausbeute auf 91,3 % zurück.

Für die Karbonisierung ist ein vorheriges Hydratisieren des Magnesits dann nicht erforderlich, wenn er nicht über eine Materialtemperatur von 900° beim Brennen erhitzt wurde. Zweckmässig wird ein gebrannter Magnesit benutzt, welcher je nach CaO-Gehalt noch etwa 1 - 3 % Glühverlust hat.

Zusätze von Salzen zu einer Ausgangsmischung von 32,5 g-1 MgO (in Form von Magnesit), wie NaHCO₃, KHCO₃, NH₄Cl, MgCl₂·aq bringen in niedrigen Konzentrationen keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute. In höheren Konzentrationen angewendet bewirken die genannten Salze eine Herabsetzung der Ausbeute an gelöstem MgO durch Bildung schwer löslicher Verbindungen wie MgCO₃·KHCO₃·4 H₂O oder MgCO₃·NaHCO₃·4 H₂O.

Dagegen erhöhen Zusätze von 100 bis besonders 250 g Bittersalz (MgSO₄·7 H₂O) je Liter Maische, welche einheitlich 32,4 g MgO-1 (in Form von magnesit) enthält, die Geschwindigkeit der Umsetzung wie auch die MgO-Ausbeute. Bis zum Erreichen der Löslichkeitsgrenze bei etwa 500 g Bittersalz-1 (bei Zimmertemperatur) bleibt die Wirkksamkeit auf die Reaktionsdauer bestehen, dagegen fallen bei Konzentrationen über 250 g Bittersalz-1 die Ausbeuten schwach ab. Die maximalen Ausbeuten von etwa 890 % des eingesetzten MgO werden bei 250 g Bittersalz-1 schon in etwa 2 Stunden Reaktionsdauer erreicht.

Bikarbonat-Lösungen von etwa über 25 g MgO-1 gehen schon bei geringer Temperatursteigerung beim Stehen und noch stärker beim Röhren in ihrer Konzentration zurück. Als Bodenkörper bildet sich MgCO₃·3 H₂O nach der Reaktion:



Diese "Ausrühr-Reaktion" geht auch bei sofort einsetzender Kühlung meist nicht zurück, setzt sich vielmehr bis zu einem Restgehalt von 17 g MgO-1 (als Bikarbonat) fort. Sie kann auch, wie schon auf Seite 29 mitgeteilt wurde, durch Zugabe von Mg(OH)₂ bewirkt werden und nimmt mit steigender Aktivität des Mg(OH)₂ an Geschwindigkeit zu. Sie ist auch der Grund dafür, weshalb im Umsetzungsrückstand immer gewisse Mengen von MgO verbleiben, da einmal gebildetes MgCO₃·3 H₂O sich als Bikarbonat nicht wieder in Lösung bringen lässt.

Der Zusatz von MgSO₄·7 H₂O bringt neben der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Stabilisierung der Bikarbonat-Lösungen, sodass die Temperatur der Maische auf 28 - 30° absteigen kann, ohne dass die Bildung von MgCO₃·3 H₂O eintritt, weiter lassen sich durch Zusatz von 250 g Bittersalz Bikarbonatkonzentrationen in der Lösung von bis zu 30,3 g MgO-1 mit nur 40 %igem CO₂-Gas ohne Bildung von Karbonat-Trihydrat erreichen. Über das "Ausröhren" von Bikarbonat-Lösungen soll im folgenden Referat noch Näheres mitgeteilt werden.

Bei höheren Temperaturen (1000° Materialtemperatur) gebrannte Magnesite lassen sich nur nach besonders guter Hydratisierung

- 33 -

mit noch brauchbarer MgO-Ausbeute als Bikarbonat in Lösung bringen. Da bisher der Zusatz von Bittersalz zur Maische erst kurz vor dem Einfüllen in das Druckgefäß erfolgt war, wurde der Einfluss eines $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ - Zusatzes während des Hydratisierens untersucht. Die Hydratation war vor den Aktivitätsversuchen durch 3-stündiges Kochen x in Wasser durchgeführt worden. Bei einem Versuch, nur 80 g gebrannten Magnesit mit einer Lösung von 500 g Bittersalz in 2 l Wasser durch 3-stündiges Kochen unter Ergänzung des verdampften Wassers zu hydratisieren, bildete sich eine dicke ausserordentlich feinkörnige Masse, in welcher ein hineingesteckter Glasstab stehen blieb. Trotz dieses scheinbar leimartig gequollenen Zustandes war die Filtrierbarkeit ausgezeichnet. Es hatte sich anscheinend ein basisches Magnesiumsulfat oder ein Sulfatkarbonat gebildet, wie es in der Literatur beschrieben ist (L.Walter-Levy, Annahimie (1937) 122 u. f.). Bereits der Zusatz von 25 g Bittersalz-1 bei der Hydratation brachte beim Umsatz mit CO_2 eine beachtliche Steigerung der Ausbeute und gleichzeitig der Reaktionsgeschwindigkeit. Sogar $MgCO_3$, das im Ausgangsmaterial bei einigen Versuchen vorlag, und das bei der Hydratation mit Wasser nicht angegriffen wird, wurde in Bikarbonat umgesetzt. Bei Zusatz von $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ kann also auch ein etwas ungenügend gebrannter Magnesit ohne grosse Minderung der Endausbeute hydratisiert und in Lösung gebracht werden. Auch mit Dolomit scheinen sich ähnliche Aktivierungen durchführen zu lassen.

Es wird in der Arbeit noch über einige Versuche mit steigendem CO_2 -Gehalt und zwei hintereinandergeschalteten Druckgefäßen berichtet, welche ebenfalls den Beweis der ausgewiesenen Wirkung von Bittersalz-Zusätzen bei der Hydratierung erbrachten.

Einige orientierende Versuche mit genanntem Dolomit zeigten, dass auch bei diesem Rohstoff ein Nittersalz-Zusatz von Wirksamkeit ist. Obgleich sich der Kalk mit dem Sulfat bei der Hydratation zu Gips umsetzt, tritt bei der Karbonisierung eine Rückbildung des Magnesiumsulfates im Augenblick der $CaCO_3$ -Fällung ein. Wie schon für die Arbeit (32) mitgeteilt, erfolgt auch hier zuerst die vollständige Ausfällung des $CaCO_3$, bevor MgO beginnt in Lösung zu gehen. Bei der Hydratierung in Gegenwart von $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ wurde ebenfalls ein starkes Aufquellen des Dolomits beobachtet.

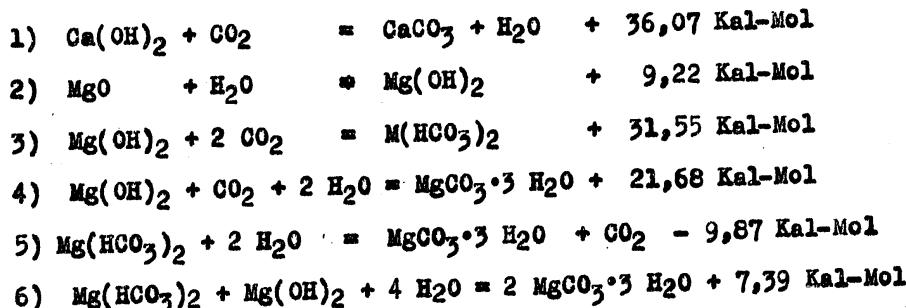
Am Schluss der Arbeit werden noch einige Versuche mit $Mg(OH)_2$ - Schlamm aus der Seewasserfällung ("Dickschlamm") mitgeteilt, welche dadurch interessant sind, weil Lickschlamm wohl das aktivste Material zur Karbonisierung darstellt. Wegen dieser Aktivität ist aber auch in der Kälte bei Bikarbonatkonzentrationen von etwa 30 g MgO-1 mit Bildung von $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ zu rechnen. Eine sehr wirksame Kühlung vorausgesetzt, sind bei Bikarbonat-Konzentrationen von 25 - 27 g MgO-1 Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute sehr hoch. Der Einfluss von Zusätzen bei der Karbonisierung, die evtl. eine Stabilisierung der Lösung herbeiführen könnten, ist bisher nicht untersucht worden.

Über den Vorgang des "Ausröhrens" von $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ aus Bikarbonatlösungen berichtet die Arbeit (34). Mit Rührern höherer Umfangsgeschwindigkeit (4-6 m/sec.), einem Verhältnis von Rührer- zu Gefäßdurchmesser von 1 : 4 bis 1 : 5 und einer Rührerhöhe, welche gleich seinem Durchmesser ist, gelang es, Lösungen mit einem Gehalt an $Mg(HCO_3)_2$ von etwa 24 g MgO-1 bei Temperaturen von etwa 45 - 50° C

- 34 -

in 60-90 Minuten bis auf einen Restgehalt von 2 - 2,5 g MgO-l zur Ausfällung zu bringen. Nach 30-50 min. Rührdauer wurde zur Beschleunigung der Fällung während des Rührens gleichzeitig etwa 2-4 l Luft je 1 Lösung und Stunde durchgeblasen. Diese Luftmenge liess sich auch durch den Rührer einsaugen, wenn über dem Rührer ein Rohr angebracht wird (von gleichem Durchmesser wie der Rührer), das mit der Außenluft in Verbindung steht. Die Luftmenge lässt sich dann durch Veränderung des Abstandes Rohrunterkante bis Rühreroberkante regulieren, was durch einen auf das Rohr aufgeschobenen Ring bewirkt wird.

Da Literaturwerte von kalorimetrischen Messungen über die bei Karbonisierungsvorgängen freiwerdenden Wärmemengen teilweise stark auseinander gehen, wurden in Arbeit(35) neue Bestimmungen durchgeführt. Die interessierenden Werte wurden einmal durch die Bestimmung der Lösungswärmen der Reaktionsteilnehmer ermittelt, andererseits durch direkte Messung des Vorganges im Kalorimeter festgestellt. Um bei dem letzten Weg den Wärmetransport durch den Gasstrom auf ein Minimum zu reduzieren, wurde das CO₂ einem Gasometer entnommen, dessen Sperrwasser die Kalorimetertemperatur hatte. Weiter wurde das Gas durch eine Rohrschlaufe aus Kupfer geleitet, die sich in einem zweiten, auf gleicher Temperatur gehaltenen Kalorimeter befand. Nicht ausschalten liess sich eine durch die aufsteigenden Gasblasen evtl. erhöhte Verdunstung des Kalorimeter - Inhalts. Als Ergebnis der Messungen ergeben sich für die Berechnungen der technischen Karbonisierungsvorgänge folgende Wärmetönungen :



Auf Grund dieser Werte wurden für verschiedene konzentrierte Bikarbonatlösungen die bei der Karbonisierung in Türrnen von 25 bzw. 75 ccm Inhalt zu erwartenden Temperatursteigerungen bzw. Wärmestufen in Kal berechnet.

Für ein Verfahren zur Herstellung von basischem Magnesium-karbonat aus MgO-haltigen Aufschlammungen durch Einleiten von CO₂ ohne wesentlichen Überdruck (max. 1/5 stü) in Gegenwart kleiner Mengen (bis xx ca 10%) Ammoniak ist der American Zinc, Lead & Smelting Comp. das DRP 715 256 erteilt worden. Es soll unter diesen Bedingungen ein steifer Brei entstehen, aus dem beim Trocknen das NH₃ entweicht und wieder in die Umsetzung zurückgenommen wird. Eine zur Nachprüfung des Verfahrens durchgeführte Untersuchung (36) ergab, dass bei Zusatz von 50 ccm Ammoniak zu einer Aufschlammung von 125 g Bittererde in 1450 ccm Wasser beim Einleiten eines mässig schnellen Stromes reiner Kohlensäure unter schnelltem Röhren die Temperatur der Aufschlammung innerhalb von 27 min. um etwa 11° C anstieg und die Maische steif wurde. In dem Brei fand sich unter dem Mikroskop Nadeln von MgCO₃ · 3 H₂O neben Mg(OH)₂ und unverändertem MgO. Basisches

Karbonat, wie in der Patentschrift angegeben, liess sich nicht feststellen. Erst bei der Erhitzung zum Trocknen der Masse und zur Rückgewinnung des Ammoniaks geht die Bildung von basischem Karbonat vor sich, jedoch entsteht, wie ein Debeyogramm zeigte, kein definiertes basisches Karbonat sondern Mischungen von $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ und noch nicht umgesetztem $Mg(OH)_2$ bzw., MgO . Durch den NH_3 - Zusatz bleibt die Konzentration der Filtrate an gelöstem Bikarbonat auf niedrigen Werten stehen. Die Ammoniak-Ausbeute erreicht nur 70-80 % und die Ausnutzung des CO_2 ist sehr schlecht (17 à 18 % im Abgas.)

Für die in den Jahren 1941 bzw. 1942 projektierten Anlagen Herøen (Südnorwegen) und Mossbierbaum (Österreich) mit einer Kapazität von 10 000 bzw. 12 000 Jahrestonnen Magnesium wurde zur Gewinnung eines reinen, hochreaktionsfähigen, MgO -haltigen Rohstoffes für die Chlorierung das in den Arbeiten⁽³¹⁾ bis⁽³⁵⁾ beschriebene Verfahren zur Übertragung in den grosstechnischen Massstab vorgesehen. Für das Werk Herøen der Nordisk Lettmetall A-S, Oslo, das zu 80 % fertiggestellt durch Fliegerangriff im Juli 1943 zerstört worden ist, war die Verwendung von Meerwasser als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von basischem Magnesiumkarbonat geplant. Mit Bezug auf die Verwendung von Meerwasser aus dem Fjord von Herøen sind einige Versuchsarbeiten durchgeführt worden, über welche jetzt berichtet werden soll.

Zur Füllung des Meerwassers wird gebrannter Kalk gebraucht. (37) Der Kalkstein dazu wird in Brüchen der Umgebung des Werkes gewonnen. Der Rohstein hat im Durchschnitt einen Gehalt von 90-91 % $CaCO_3$ und wird von der Norsk Hydro Kvaalstof A-B in ihrer Kalksalpeter Anlage Herøen verwendet. Ein Teil der in 8 Stunden hereingewonnenen etwa 1000 t Rohkalkstein, nämlich 100 Tagenonnen, werden von der Norsk Hydro in einem Eberhardt - Ofen mit vollautomatischer Beschickung nach dem Aussäubern von Staub und kleinen Steinen für ihre Sodafabrik gebrannt. Zum Brennen werden 65 - 68 kg Koks je Tonne Rohstein eingesetzt. Das Abgas des Ofens enthält etwa 38 % CO_2 . Der gebrannte Kalk wird in einer Eberhardt - Löschanlage mit Wasser von ca 40°C auf Kalkmilch verarbeitet, welche zum Schluss durch ein Sieb von ca 0,7 mm Maschenweite geht. Die Sodafabrik stellt keine hohen Anforderungen in Bezug auf die Reinheit der Kalkmilch. Das CO_2 -haltige Abgas des Kalkofens wird mit Wasser gewaschen und komprimiert der Soda-fabrik zugeleitet .

Von der Norsk Hydro Kvaalstof A-B war zur Umsetzung von Kalksalpeter mit Meerwasser über Permutit zu Natriumnitrat eine Anlage zur Entnahme von Meerwasser erstellt worden, welche sich außer Betrieb befand und für die MgO -Anlage frei war. Um das Ansaugen von Brackwasser zu umgehen und Meerwasser von möglichst gleichmässiger Zusammensetzung zu pumpen, befand sich die Entnahmestelle in 25 m Tiefe. Die zum Werk führenden Rohrleitungen reichen für einen Transport von Meerwasser bis zu 1500 cbm-h aus, jedoch müssen neue Pumpen beschafft werden.

Eine Reihe von Versuchen zur Füllung von Meerwasser mit Kalkmilch (verdünnt auf 90 g CaO -l) werden beschrieben, bei welchen die Geschwindigkeit der Sedimentation des gefällten $Mg(OH)_2$ beobachtet wurde. Zum Erreichen guter Sinkgeschwindigkeiten ist es notwendig, während der Hauptfüllung jeden Kalküberschuss zu vermeiden, also die

Umsatzflüssigkeit schnell zu führen und die Kalkmilch gut verteilt und nicht zu schnell zuzusetzen. Ein Optimum der Sinkgeschwindigkeit ergibt sich nach einer Reaktionsdauer von etwa 30 Minuten. Ein Einfluss des zur Kalkmilchbereitung benutzten, gebrannten Kalks auf die Sinkgeschwindigkeit scheint nicht zu bestehen. Der Einfluss der Temperatur der Umsetzung auf die Sinkgeschwindigkeit scheint nicht sehr gross zu sein. Von der Norsk Hydro sind bei 15 - 17° C Sinkgeschwindigkeiten bis zu 1,2 m-h erreicht worden.

In einer weiteren Arbeit (38) wird die Fällung von Meerwasser mit Kalkmilch potentiometrisch untersucht. Als Elektroden wurden benutzt : Indikatorelektrode = Antimonelektrode , Vergleichselektrode = Ag-AgCl-KCl . Die pH-Werte von reiner Magnesiamilch bzw. reiner Kalkmilch betragen 10,5 bzw. 12,75. Wenn einwandfreie Potentiale gemessen werden sollen, dürfen die Elektroden während des Kalkeintrages nicht in die Aufschlammung eintauchen. Wenn der Fällungsvorgang bei einem pH-Wert von über 11 verläuft (Kalküberschuss), nimmt die Sinkgeschwindigkeit ganz ausserordentlich stark ab. Um gute Sinkgeschwindigkeiten zu erreichen, muss die Fällung bei Unterschuss an Kalk, also bei pH-Werten unter 11 erfolgen. Ist die Hauptmenge Mg(OH)₂ bei niedrigem pH-Wert gefällt, so wird die Sinkgeschwindigkeit durch einen Kalküberschuss nicht vermindert . Die Flüssigkeit muss heftig und während längerer Zeit gerührt werden, um einerseits örtliche Überschüsse an Kalk zu vermeiden und andererseits , um das Anwachsen der Mg(OH)₂-Kristalle zu beschleunigen. Weil die pH-Werte erst nach längerem Röhren konstant und reproduzierbar werden, empfiehlt sich eine elektrische Steuerung des Fällungsvorganges nicht.

Wegen des ziemlich hohen Gehaltes der Kalkmilch an Verunreinigungen durch wechselnde Qualität des gebrannten Kalks muss zur Gewinnung eines basischen Karbonats von genügender Reinheit in Heröen nach dem auf der folgenden Seite gezeichneten Schema gearbeitet werden (39). Der Roh- und Hilfs-Stoffbedarf wird für eine Erzeugung von 12 000 Jahrestonnen Magnesium aus Meerwasser errechnet (40).

Für die in Mossbierbaum projektierte Anlage zur Erzeugung von 12 000 bzw. 24 000 Jahrestonnen Magnesium (zwei Ausbau-Stufen), welche evtl. auf 48 000 Jato erweiterungsfähig sein sollte , war als MgO-haltiger Ausgangsstoff ein magnesit aus dem Hochköniggebiet (Saalfelden) vorgesehen, der etwa folgende Durchschnitts-Zusammensetzung aufweist:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S	CO ₂	
%	4,3	2,7	2,5	40,1	0,4	0,5	47,0	%
s								

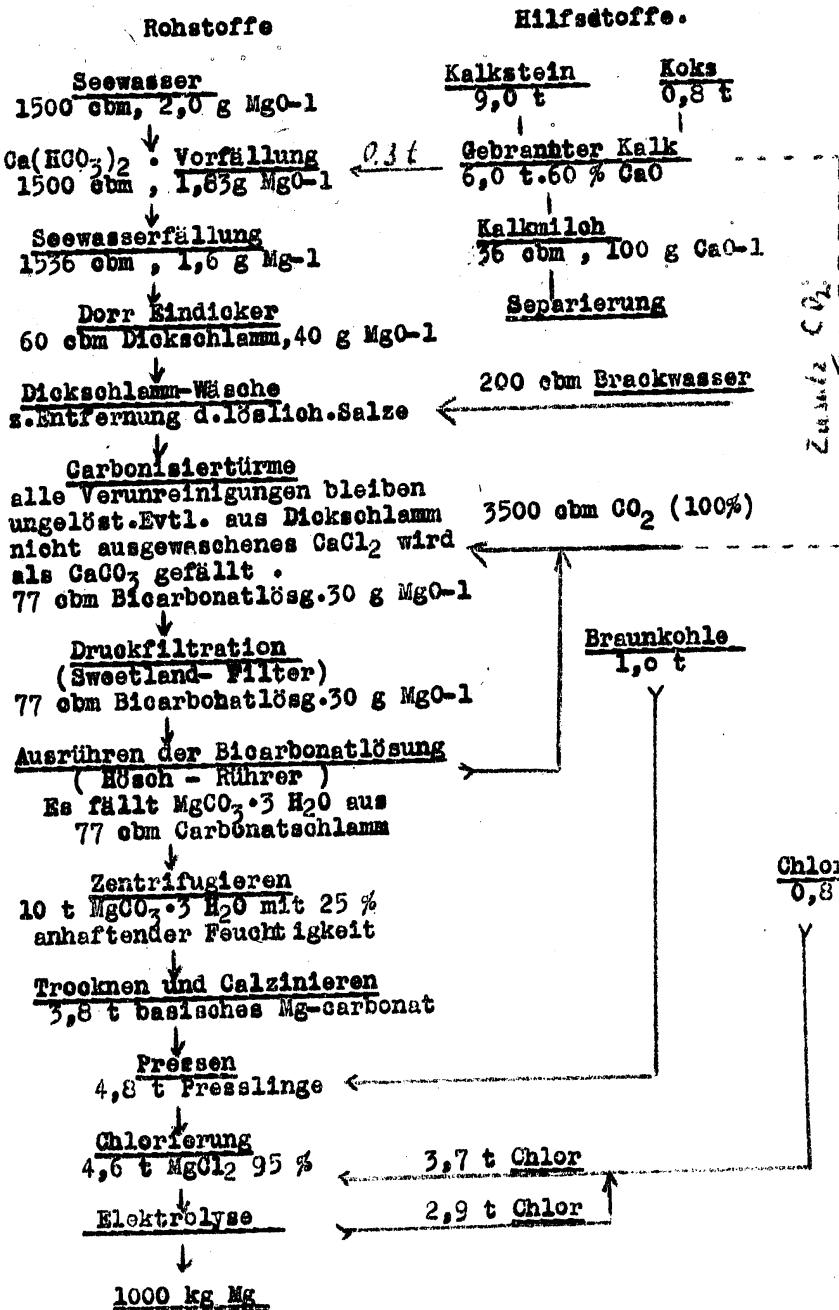
Der Schwefel liegt in Form von Pyrit vor. Nach dem Brennen enthält der Magnesit 20 - 25 % Verunreinigungen und musste deshalb durch Lösungen als Bikarbonat aufbereitet werden.

Bevor der Einfluss von Bittersalz-Zusätzen auf die Hydratisierung und Karbonisierung bekannt war, wurde versucht , diesen Magnesit unter Druck zu hydratisieren (41). Es gelang in den Magnesit unter Drucken von 1 atü (180° C) und 5 atü (157° C) bis zu etwa 93 % aber nicht mit grösserer Geschwindigkeit als ohne Überdruck bei Zusatz von etwa 2 % CaCl₂ , bzw. MgCl₂ in Mg(OH)₂ zu überführen.

Zur Rückführung der Kohlensäure vom Auströhren der Mg(HCO₃)₂-Lösung und vom Brennen des Magnesits in die Karbonisation muss das CO₂-haltige Gas komprimiert werden. Erfahrungsgemäss werden die Kom-

zusammenfassender Bericht

Verfahren und Rohstoffbedarf der Anlage Herøen (Norwegen) zur
Erzeugung von 1000 kg Mg aus Seewasser und Kalk.



pressoren durch feuchtes CO_2 nicht angegriffen, korrodieren dagegen stark durch selbst kleine Mengen SO_2 . Da für Moesbierbaum durch den Pyritgehalt des Magnesits, weiter durch Schwefelgehalt im Generatorgas mit der Beimischung einer nichtunbeträchtlichen Menge von SO_2 zum CO_2 -Gas zu rechnen war, soll an dieser Stelle über eine Arbeit zur Beseitigung von SO_2 aus Abgasen berichtet werden (xit 42). Mit Wasser lässt sich SO_2 nicht in zureichendem Massen auswaschen. Da CO_2 aus dem zu reinigenden Gas nicht entfernt werden darf, kann die Reinigung nicht mit Kalkmilch durchgeführt werden, vielmehr muss die Waschflüssigkeit möglichst neutral sein. Es stellte sich heraus, dass als Waschflüssigkeit für diesen Zweck eine Aufschämmung von gefälltem CaCO_3 , wie es als Nebenprodukt in sehr lockeren Zustand beim Karbonisieren von Magnesit oder Dolomit entsteht, ausgezeichnet geeignet ist. Es wurde eine Aufschämmung von 5-10 kg CaCO_3 -cbm über einen Waschturm umgepumpt und ein Gas mit etwa 2 mg SO_2 -l wurde in einem halbtechnischen Versuch bis auf einen Restgehalt von 0,04 mg SO_2 -l gereinigt. Es gelang aber nicht, das SO_2 vollständig zu entfernen. Alle Versuche mit verschiedener Anfangskonzentration zeigten auch bei Anwendung von Glasfritten als Gasverteiler, dass ein Rest von 0,05 bis 0,1 mg SO_2 -l im gereinigten Gas verblieb. Es wurde deshalb ein kleiner Koksturm, der mit Braunkohlen-Grudekoks von 3-5 mm Körnung gefüllt war und auf etwa 40-60°C (also über den Taupunkt des Gases) erwärmt wurde, hinter den für Laboratoriumsversuche benutzten, hintereinander geschalteten vier Waschflaschen eingesetzt. Das mit CaCO_3 -Aufschämmung gewaschene Gas hatte vor dem Koksturm noch einen Restgehalt von 0,087 mg SO_2 -l und verließ den Koksturm mit einem Gehalt von nur noch 0,013 mg SO_2 -l entsprechend 0,00044 Vol%.

In diesem Zusammenhang soll über eine Arbeit (#3) berichtet werden, welche sich mit der Frage beschäftigt, ob ein in der Kunststoff-Abteilung Bitterfeld auf der Basis von Polyvinylchlorid hergestellter "Vinoflex"-Lack als Schutzanstrich für die Karbonisierungstürme geeignet ist. Es wurden Lacke mit verschiedenen Kunstarzten Gehalt zum Schutz von Eisenblech-Proben benutzt. Die halbe Anzahl der Probebleche wurde mit den Lacken gespritzt, die andere Hälfte angestrichen. Alle Bleche, ausser 3 Proben, welche im Laboratorium in einem Autoklav geprüft wurden, sind an einem paraffinierten Bindefaden in einen Reaktionsturm eingehängt und 6 Tage lang je 8 Stunden der Kohlensäure ausgesetzt worden. Während der übrigen Zeit in diesen 6 Tagen hingen die Proben ohne Begasung in der Bikarbonat-Lösung. Nach dem Versuch zeigten fast alle Bleche Blasen bis zu 12 mm Ø, wobei die Blasengröße auf den einzelnen Blechen ziemlich einheitlich war. Die Blasen waren mit Flüssigkeit gefüllt und bis zu etwa 2 mm hoch. Nach einem unbeabsichtigten Trocknen bei Zimmertemperatur waren die Lackanstriche wieder glatt, die Blasen verschwunden. Die Bleche wurden darauf während 4 Tagen nochmals dem Angriff des CO_2 ausgesetzt. Die Blasen traten am dritten Tage wieder voll auf und ließen sich durch Trocknen in gleicher Weise wieder zum Verschwinden bringen, ein Beweis dafür, dass der Lackanstrich ausserordentlich elastisch ist. Als die Probebleche in verd. HCl getaucht und mit Filtrierpapier, das mit Kaliumferrocyanid-Lösung getränkt war, bedeckt wurden, zeichneten sich die Blasenstellen durch kleine Reaktionshöfe von Berlinerblau ab. Wenn auch mit steigendem Harzgehalt der Lackschichten die Blasenbildung abnimmt, so ist die Lackschicht doch nicht porenfrei. Der Lack ist für den gedachten Zweck nicht geeignet.

Die Arbeit (44) weist nochmals auf die Vorteile des "Ausröhrens" der Magnesiumbikarbonatlösung zu $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ bei höheren Rührgeschwindigkeiten hin, wobei die Fällung bei 45°C vor sich geht und reines CO_2 gewonnen wird. Erst wenn der Gehalt der Bikarbonatlösung auf etwa 4 g MgO/l gesunken ist, werden zur Beschleunigung der Fällung bis auf 1,5 - 2 g MgO/l je Liter Lösung 2-4 l Luft in der Stunde eingesaugt oder eingeblasen. Es wird die CO_2 -Entbindung beim Entspannen der Bikarbonatlösung nach der Druckfiltration und während des Ausröhrens von $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ berechnet, über einige Versuche zur Reinigung der Kohlensäure vom Magnesit-Brennofen mit Aufschlämmungen von gebranntem Magnesit bzw. von $CaCO_3$ -Schämmen von der Druckfiltration berichtet und ein Arbeits-Schema für die Karbonisierung, das Filtrieren, Anheizen, Ausröhren und Dekantieren der $Mg(HCO_3)_2$ -Lösung in den verschiedenen Apparategruppen in der Weise gegeben, dass mit einem möglichst gleichmässigen Strom von CO_2 in der Anlage Moosbierbaum gerechnet werden kann.

In der Arbeit (45) wird eine Beschreibung der Mg-Anlage Moosbierbaum für die zweite Ausbaustufe von 24 000 Jato Mg gegeben, das auf der folgenden Seite gezeichnete Schema ist dieser Arbeit entnommen.

Um für Dolomit als Rohstoff die Gewinnung reinen basischen Magnesiumkarbonats, bzw. von MgO in etwas grösserem als Laboratoriumsmassstab studieren zu können, wurde im Werk Scharzfeld (Harz) der I.G.-Farbenindustrie A.G., welches Dolomit bricht und für die Werke Teutschenthal und Stassfurt brennt, eine Versuchsanlage zur Gewinnung des $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ über Bikarbonatlösungen errichtet. Über die Schwierigkeiten \rightarrow die sich bei der Inbetriebnahme dieser Anlage ergeben haben, berichtet die Arbeit (46). Insbesondere ist es die Reinigung der CO_2 -haltigen Abgase vom Dolomit-Brennofen, welche einige Änderungen erfordert. Die endgültige Gasreinigung vor dem Kompressor hat folgende Anordnung: Das CO_2 -haltige Abgas des Brennofens passiert 2 Waschtürme, in denen es mit einer Aufschämmung von gefälltem $CaCO_3$ gewaschen wird. Darauf folgt ein mit Koks gefüllter Turm als Wasseraufscheider und es schliesst sich nach einer längerer Gasleitung ein dritter, mit $CaCO_3$ -Aufschämmung arbeitender Waschturm an. Dann passiert das Gas zwei parallelgeschaltete mit Grudekoks gefüllte Türme, deren Heizung auf 50-60°C sich als nicht notwendig erwies. Hinter den Grudekoks-Türmen wurde ein mit Stahlspänen gefülltes Filter, anschliessend ein mit Raschigringen aus Krzellan gefüllter Waseraufscheider und ein weiterer mit Porzellan-Raschigringen gefüllter Turm eingeschaltet. Auf diese Weise gelang es, den Kompressor vor Störungen durch SO_2 -haltiges Gas und ~~verschiedene~~ Wasseransammlungen in den Leitungen zu schützen. Da das komprimierte Gas den Kompressor mit einer Temp eratur von etwa 170°C verliess, war es notwendig, vor der Karbonisation einen Kühler anzubringen (Rohrschlange in Kühlgroube), mit dem das Gas auf etwa 30-35°C abgekühlt wurde, bevor es in die Reaktionstürme eintrat. Das Filtrieren der $Mg(HCO_3)_2$ -Masse bereitete einige Schwierigkeiten, weil die Lösung die Filtriertücher an der Dichtungsstelle und sogar die gusseisernen Filtrierrahmen angriff. Es werden Holzrahmen eingebaut und es sollen Versuche mit Geweben aus Polyvinylchlorid (Pe-Ce) durchgeführt werden. Die an der Einlaufseite des Drehofens zum Trocknen und Kalzinieren des $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ auftretenden Schwierigkeiten wurden durch Umbau der Materialzuführung behoben.

- 40 -

Verfahren und Rohstoffbedarf der Anlage Moosbierbaum (Österreich)
zur Erzeugung von 1000 kg Magnesium aus Magnesit (Saalfelden).

Rohstoffe.

Generatorgas → Rohmagnesit vorgebrochen
 1300 WE-Nebm auf 25 mm Grösse
 2350 cbm 6,3 t , 40 % MgO

↓
 Gebrannter Magnesit > - - - - -
 3,3 t , 75 % MgO

↓
 Mahlen: 90% durch DIN-Sieb 100
 3,2 t , 75 % MgO

↓
 Carbonisieren mit 6 atm CO₂ 3500 cbm CO₂.100%
 77 cbm Bicarbonatlösung. 30 g MgO-1

↓
 Druckfiltration. Sweetland Filter Schlamm
 77 cbm Bicarbonatlösung. 30 g MgO-1 ca 3,2 t , 50% H₂O

↓
 Ausarbeiten der Bicarbonatlösung
 77 cbm Carbonatschlamm. Hösch R. →

Hilfsstoffe.

Zentrifugieren
 10 t MgCO₃ · 3 H₂O mit 25 %
 anhaftender Feuchtigkeit Braunkohle
 1,0 t

Generatorgas → Trocknen und Calcinieren
 1300 WE-Nebm 3,8 t basisches Mg-carbonat
 5500 cbm

Chlor
 0,8 t

↓
 Pressen
 4,8 t Presslinge

↓
 Chlorierung
 4,6 t MgCl₂ , 95 %

3,7 t Cl₂

↓
 Elektrolyse

2,9 t Cl₂

↓
 1000 kg Mg.

Zur Gewinnung von reinem Magnesiumkarbonat-Trihydrat ist ein anderer weg als über das Bikarbonat vorgeschlagen und im Laboratorium versuchsmässig bearbeitet worden (47).

Magnesiumnitrat-Lösungen lassen sich mit Ammoniumkarbonat-Lösungen quantitativ umsetzen und es entsteht eine Ammoniumnitrat-Lösung neben kristallisiertem $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$. Mischt man gebrannten Dolomit im Molverhältnis $MgO : NH_4NO_3 = 1 : 2$ mit einer 10%igen Ammoniumnitratlösung an und entfernt in einem indirekt geheizten Abtreiber das Ammoniak, so entsteht eine Kaliumnitratlösung, in welcher das Magnesioxyd als $Mg(OH)_2$ suspendiert ist und sich evtl. neben etwas Magnesiumoxyd als $Mg(OH)_2$, suspendiert ist und sich evtl. neben etwas Magnesiumoxyd als $Mg(OH)_2$ befinden. In doppelter $Ca(OH)_2$ sämtliche Verunreinigungen des Dolomits befinden. In doppelter Umsetzung mit CO_2 -haltigen Gasen entsteht aus dieser Aufschlammung $CaCO_3$ und $Mg(NO_3)_2$. Nach dem Filtrieren der Magnesiumnitratlösung wird sie mit einer aus dem abgetrennten Ammoniak und CO_2 -haltigen Gasen hergestellten $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung gefällt. Es entsteht $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ und eine Ammoniumnitratlösung, welche in das Verfahren zurückkehrt. Die Ausbeute an reiner $Mg(NO_3)_2$ -Lösung beträgt mehr als 95 % des im Dolomit eingesetzten MgO , das $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ enthält etwa 1 bis 2 % CaO , und die Ausbeute an Nitrat beläuft sich bei zureichendem Auswaschen der Niederschläge auf 98 %. Die Brüden des Ammoniakabtriebers können zum Betrieb eines Verdampfers benutzt werden, welcher die anfallende Ammoniumnitratlösung aufkonzentriert.

MgO löst sich in einer NH_4NO_3 -Lösung bei längerer Behandlung bei etwa 40°C vollständig auf, wenn auf 1 Mol MgO in der Lösung 6 Mole NH_4NO_3 vorhanden sind. Gebrannter Dolomit kann in einem vollständig geschlossenem Gefäß mit 30 %iger NH_4NO_3 -Lösung behandelt werden. Durch Einleiten von reinem CO_2 in einer dem vorhandenen Kalk äquivalenten Menge wird dann $CaCO_3$ gefällt. Durch Anwärmen der Aufschlammung auf 40°C wird das MgO als Komplexsalz in Lösung gehbracht, darauf wird die Lösung gefiltert und durch weiteres Einleiten von reinem CO_2 wird $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ gefällt.

Schliesslich lässt sich feinstgemahlener Rohdolomit durch Anwendung eines grossen Überschusses von NH_4NO_3 bei einer Temperatur von 90°C als Dolomit-Salpeter in Lösung bringen unter Abgabe von NH_3 und CO_2 . Aus der Lösung müsste der Kalk und nach dem Filtrieren die Magnesia mit den beim Lösen freiwerdenden, im Kreislauf zu führenden Gasen gefällt werden. Es sind nur orientierende Versuche für die beiden zuletzt angedeuteten wege durchgeführt worden.

Ein dem ersten Weg der Arbeit (47) sehr ähnlicher Vorschlag wird in Bericht (48) gemacht. Wie das Abtreiben des NH_3 im Solvay-Soda-Verfahren mit gebranntem Kalk, so soll es aus einer 30 %igen NH_4NO_3 -Lösung mit gebranntem Dolomit erfolgen. Das als Kondensat entstehende Ammoniakwasser bzw. auch NH_3 -Gas wird mit Turmäsure der MNO_3 -Fabrikation zu einer NH_4NO_3 -Lösung mit einem Gehalt von über 40% aufgearbeitet, welche mit Waschwasser von der Filtration der $Ca(NO_3)_2$ -Lösung auf den Ausgangsgehalt von 30 % verdünnt wieder in das Verfahren eingeht. Die beim Abtreiben gebildete $Ca(NO_3)_2$ -Lösung enthält die Magnesia des gebrannten Dolomits als $Mg(OH)_2$ -Aufschlammung. Die Kalksalpeterlösung wird vom $Mg(OH)_2$ abfiltriert und auf festen Kalksalpeter verarbeitet, während das Magnesiumhydroxyd mit CO_2 -haltigen Gasen in Bikarbonat umgesetzt und als $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ gefällt werden soll.

Während in dem soeben beschriebenen Verfahren das NH_4NO_3 im Kreislauf geführt wird, lässt sich durch Lösen des von der

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung abfiltrierten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Turmsäure der MgO -Fabrikation und Fällung dieser Magnesiumnitratlösung mit Ammoniak ein NH_3 -Kreislaufverfahren entwickeln (49). Das Verfahren liefert Kalksalpeter neben chemisch reinem Magnesiumhydroxyd, dessen Verarbeitung auf Karbonat oder andere Magnesiumsalze ohne weiteres möglich ist. Da die $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in einem Mol-Verhältnis von 1 : 3,5 mit NH_3 gefällt und vom entstandenen $\text{Mg}(\text{OH})_2$ abfiltriert werden muss, sind an dieser Stelle durch das Vorhandensein von freiem NH_3 Stickstoffverluste möglich, welche auf 1 kg N je 100 kg MgO geschätzt werden. Der Ammoniak-Überschuss ist notwendig, um die $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Fällung auf etwa 90 % zu bringen. Die in der Lösung enthaltenen 1,7 g CaO -I werden nicht gefällt, kehren vielmehr ohne zu stören in den Kreislauf zurück. Für das Auswaschen des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Filterkuchens stehen verfahrensmässig grosse Wassermengen zur Verfügung, sodass das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ frei von NH_4NO_3 und NH_3 und tatsächlich chemisch rein ist. Die Filtration dieses $\text{Mg}(\text{OH})_2$ verläuft ausserordentlich leicht, sodass sich grosse Filterleistungen ergeben. Auf das MgO im eingesetzten Dolomit bezogen, ergibt das Verfahren eine MgO -Ausbeute von 95 %. Die gebildete Kalksalpeterlösung wird auf 87 %iges, festes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ verarbeitet. Das Dolomitsalpeter-Verfahren, welches ausgeht von einer Auflösung von Rohdolomit in Salpetersäure und aus dieser Lösung eine Magnesia mit sämtlichen Verunreinigungen des Dolomats mit gebranntem Dolomit oder Kalk fällt, um eine Kalksalpeterlösung durch Filtration zu gewinnen, ist vom Verfasser bis zur technischen Entwicklung im Werk Höchst der I.G.Farbenindustrie A.G. bearbeitet worden. Durch ein nachgeschaltetes Reinigungsverfahren lässt sich neben Kalksalpeter auch reines $\text{Mg}(\text{OH})_2$ unter vollster Ausnutzung des Rohstoffes Dolomit gewinnen. Das geschilderte NH_3 -Kreislaufverfahren übertrifft das vorher mitgeteilte NH_4NO_3 -Kreislaufverfahren in Bezug auf Reinheit und höchste Ausbeute an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durch einfache, schnell und sicher verlaufende chemische Reaktionen.

Eine weitere Möglichkeit stark unreinen Magnesit oder Dolomit aufzuarbeiten, um ein für die Erzeugung von Magnesiumchlorid durch Chlorierung geeignetes Ausgangsprodukt zu gewinnen, wird in dem "Sulfit-Verfahren der Arbeit (50) beschrieben. Der Magnesit wird nach dem Brennen hydratisiert und mit CO_2 -haltigem Gas so lange behandelt, bis die CaCO_3 -Fällung beendet ist, also der pH -Wert der Aufschlammung von 12,7 auf etwa 9,3 abgesunken ist (Umschlag von Triacetyl-papier). Das noch in der Aufschlammung vorhandene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird nun mit SO_2 -Gas (es genügt selbst stark verdünntes Gas) bis zum Erreichen eines pH -Wertes von 7,0 in $\text{MgSO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Das schnell sich absetzende, in grossen Kristallen anfallende Sulfit lässt sich durch Dekantieren von den feinen Verunreinigungen trennen, kann getrocknet und mit Kohlenstaub gemischt zu Presslingen verarbeitet werden, welche sich mit guter Chlorausbeute zu MgCl_2 chlorieren lassen. In Laboratoriumsversuchen wurde das SO_2 einer Stahlflasche entnommen und im Verhältnis (Vol) 1 : 10 mit Stickstoff verdünnt. Die Trocknung des erhaltenen $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei einer Endtemperatur von 225 - 250°C ergab ein Produkt folgender Zusammensetzung:

MgSO_3	MgSO_4	MgO	H_2O	
%	81,5	4,5	4,0	10,0 %

Beim Trocknen entsteht durch Entweichen von SO₂ eine geringe Menge von freiem MgO, weiter wird ein Teil des Sulfits zum Sulfat oxydiert.

Das von den Sulfit-Kristallen abgeschlammte Feine hatte nach dem Trocknen 12 % MgO und 22,2 % Gesamt-SO₃ (also SO₂ und SO₃). Bei Verwendung von z.B. Magnesit von Saalfeld (Östereich, für Moosbierbaum vorgesehen, vgl. Seite 36) fielen 20 % Schlamme an, in welchen chem 4,1 % MgO und 6,0 % SO₃ verloren gingen. Die Mutterlauge, welche wieder in das Verfahren zurückgeht, enthielt je Liter: 7,7 g SO₂, 4,3 g SO₃, 6,0 g MgO und 0,09 CaO.

Bei einer Versuchschlorierung im Laboratorium hatte sich ein Produkt gebildet, das 47,7 % MgCl₂, 22,1 % MgSO₃, 15,6 % MgSO₄ und 2,0 % MgO enthielt, also nicht für die Chloridelektrolyse zu gebrauchen war.

Den technischen Einsatz des Verfahrens macht auch der hohe Schwefelverlust untragbar. Zur Rückgewinnung eines Teiles des Schwefels müssten die Chloriererabgase mit Aufschlammungen von Mg(OH)₂ gewaschen werden. Bei Einsatz von Dolomit waren die Verluste an Schwefel und Magnesia noch höher als bei Verwendung von Magnesit, außerdem enthielt das Trockensulfit 2,8 % CaO.

An dieser Stelle ist eine Arbeit (51) nachzutragen, welche übermikroskopisch und röntgenographisch die beim Brennen von Magnesit auftretenden Veränderungen untersucht. Es wird festgestellt, dass beim Brennen ein basisches Karbonat nicht entsteht. Die Rohmagnesit-Teilchen erhitzen schon bei 400° beginnend eine Kornverfeinerung, welche bei weiterer Temperatursteigerung sehr bald von einer zunehmenden Vergrößerung abgelöst wird. Von 900° an fehlt das Feinkorn vollständig, gleichzeitig beginnen die scharfen Ecken der groben Teilchen sich abzurunden. Röntgenographisch wurde die Gitterkonstante des MgO in den verschiedenen erhitzten Proben bestimmt und aus ihr die Dichte berechnet, die für alle Präparate gleich ist. Die Aufnahme der bei 400° gebrannten Probe zeigt noch das Diagramm des Rohmagnesits, während im 450°-Präparat die stärksten MgO-Linien verbreitert zu erkennen sind.

Kohlenstoffhaltige Rohstoffe.

Wie schon auf Seite 2 des vorliegenden Berichtes angegeben, ist als Träger des für die Chlorierung erforderlichen Reduktionskohlenstoffes Torfkoks wegen seines geringen Aschegehaltes neben Torfmüll zur Erzeugung einer hohen Porosität in den Formlingen verwendet worden.

Im Jahre 1931 wurden Versuche durchgeführt, die im Formling durch den Torfmüll erzeugte Porosität auf eine andere, billigere Weise zu erzeugen. Den torffreien, trocknen Rohmischungen aus gebranntem Magnesit und Torfkoks wurden 0,05% einer Calcium-Magnesium-Legierung 1 : 9 (Treiblegierung zur Herstellung von porösen Betonsteinen) zugemischt. Nach dem Anfeuchten der Trockenmischungen mit angewärmter Chlormagnesiumlauge ($d_20 = 1,27$) setzte die Wasserstoffentwicklung aus der Treiblegierung ein, und es entstanden bei richtiger Abstimmung des Abbindevorganges zur Gasentwicklung stark von gleichmäßig feinen Poren durchsetzte Massen mit einem Raumgewicht von 0,6 bis 0,9 bis etwa nach dem Trocknen bei 260 bis 320° C. Diese getrockneten, porösen Massen wurden zerkleinert und

und im Laboratoriumsmaßstab chloriert.

Das Ergebnis der Chlorierversuche war bei Verwendung von Torfkoks und Holzkohle sehr schlecht, trotzdem die Massen die gleiche Zusammensetzung und Porosität hatten wie die Betriebsformlinge. Es wurde beobachtet, dass die Chlorierung dann bedeutend besser verlief, wenn der Reduktionskohlenstoff von Kohlesorten geliefert wurde, welche einen nicht zu hohen Wassergehalt neben einem Anteil an flüchtigen Substanzen besaßen, also nicht verkocht waren.

Die gleichen Erfahrungen, welche nicht berichtmäßig niedergelegt sind, wurden bei den Versuchen gemacht, ungeformtes Material, wie Sintermagnesit, in Mischung mit Kohle zu chlorieren. Diese Versuche werden im Abschnitt "Chlorierung" noch zu beschreiben sein.

Vom Jahre 1932 ab wurde im Magnesiumbetrieb Bitterfeld der Torfkoks durch Braunkohlenbrikette ersetzt. Dieser Übergang brachte eine Ermässigung der Rohstoffkosten, denn im Torfkoks betrug der Wert von 1000 kg Kohlenstoff RM 95,-, während in den Braunkohlenbriketts 1000 kg Kohlenstoff nur etwa RM 19,- kosten. Gleichzeitig war es möglich, den Anteil des Torfes in der Rohmischung durch die Verwendung von Braunkohle etwas herabzusetzen, ohne die Chlorierbarkeit der damaligen Formlinge aus mineralischen MgO-haltigen Rohstoffen zu verringern. Die Braunkohle wurde in Form von Briketts benutzt, weil sie gleichmäßig auf 15% Wasser getrocknet, einfacher zu transportieren und bequemer zu handhaben ist, und weil die Möglichkeit zum Bezug und zur Lagerung von Kohlenstaub nicht bestand. Die Braunkohlenbriketts werden von einer Bitterfelder I.G.-Grube und Brikettfabrik mit etwa folgender Zusammensetzung geliefert:

Wasser	Asche	Fixer C	Flüchtiges	
%				%
15,0	10,4	47,0	27,5	

Im Vergleich zum Torfkoks enthält die Braunkohle beachtliche Mengen von Asche, deren Bestandteile bei der Chlorierung zu Chlorverlusten führen (100 kg Braunkohlenasche erfordern etwa 90 kg Chlor). Der Mehraufwand an Chlor wird aber preislich weit durch die Vorteile übertrroffen, welche sich beim Einsatz von Braunkohle ergeben. Auch in Aken sind Braunkohlenbriketts von Bitterfeld, in Stassfurt ist Cottrellstaub der Grube Concordia in Nachterstedt verwendet worden.

Die Briketts sind in Aken und Bitterfeld nach dem Vorberechen auf einem Zackenwalzwerk durch Mahlen mit einer Hammermühle (Triplex Mühle von Fa. Dyckerhoff in Wuppertal) auf die erforderliche Kornfeinheit gebracht worden, wie sie nachstehende Siebanalyse veranschaulicht:

DIN-Sieb	6	12	20	30	40	60	80	100
Rückstand %	4,5	17,5	18,0	13,5	9,5	8,0	8,0	1,0

Durchgang durch DIN-Sieb 100 (10 000 Maschen je qcm): 20 %.

Den Einfluss der Kohlekorngrösse auf die Chlorierung von Bittererde und Oxychlorid untersucht die Arbeit (52), Durch Siebanalysen wurde die Kornverteilung in 4 verschiedenen Sorten von gemahlenem Braunkohle festgestellt, und zwar in einer Betriebsprobe (Aken), in einer neueren und älteren Probe des Kohlenstaubes von Nachterstedt und in einem im Laboratorium auf grosse Feinheit nachgemahlenen Nachterstedter Braunkohlenstaube. Mit diesen Kohlensorten von verschiedenem Körnungsaufbau wurden sowohl ^{Mit} Bittererde wie mit Oxychlorid Tabletten hergestellt, welche der üblichen Versuchschlorierung unterworfen wurden. Die Versuche ergaben eine Verbesserung der Chlorierung mit zunehmender Feinheit des verwendeten Kohle, wie

auch theoretisch zu erwarten war, denn die Chlorierungsreaktion dürfte sicher an den Stellen bevorzugt verlaufen, wo sich MgO- und Kohleteilchen innig berühren.

Um den Einfluss verschiedener Kohlensorten und den ihrer Mahlfeinheit auf den Chlorierungsvorgang von basischem Magnesiumkarbonat festzustellen, wurde eine grosse Zahl von Versuchen durchgeführt (53). Durch Ausführen von $Mg(HCO_3)_2$ -Lösungen mit Rührern höherer Umdrahungszahl war $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ gefällt worden. Es wurde zentrifugiert und bei etwa 250°C in einer von aussen geheizten Trommel getrocknet und dabei in basisches Karbonat umgesetzt. Um genügende Mengen eines "Standard"-Materials zur Verfügung zu haben, wurde in zwei Portionen getrocknet. Da sich die Versuche über einen langen Zeitraum erstreckten, reichten die im Laboratorium hergestellten Karbonatmengen nicht aus, und es wurde mit einem Produkt der inzwischen in Betrieb gekommenen Magnesiumkarbonat-Anlage Schargfeld (vergl.(46) weitergearbeitet. Die drei Standard-Materialien hatten folgende Zusammensetzung:

	MgO	CO ₂	H ₂ O	SiO ₂ +Unl.	R ₂ O ₃	SO ₃	Cl	CaO
Standard I	46,9	38,6	9,6	0,6	1,6	-	2,9	%
" II	47,2	39,5	7,8	0,3	0,5	0,5 0,5	3,2	%
" III	51,3	25,4	9,3	1,2	1,0	4,7 0,1	6,9	%

Trotz der Unterschiede im Gehalt an MgO und CO₂ zeigte die Chlorierung der drei Standard-Produkte mit der gleichen Kohlensorte gleichguten Verlauf. Die Versuche wurden durchgeführt:

- 1) mit verschiedenen Siebfaktionen derselben Kohleprobe (gemahlene Braunkohlenbriketts, Betrieb Aken)
- 2) mit verschieden getrockneter und verschwelter Braunkohle gleicher Kornfeinheit (Durchgang DIN-Sieb 80),
- 3) mit verschiedenen Kohlensorten, wie Braunkohle vom Rheinischen Braunkohlensyndikat, vom Ostelbischen Syndikat (Ilse Bergbau A.G.), von den Wolfsegg-Traunthaler Kohlewerke A.G., vom Sudetenländischen Kohlensyndikat, mit einer italienischen Kohle(Umbrien), mit Holzkohle, Steinkohle, Steinkohlenschwelkoks, Anthrazit und Sulfitkohle aus Norwegen. Alle Kohlensorten wurden so gemahlen dass sie das DIN-Sieb 80 ohne Rückstand passierten. Die Probe italienischer Kohle liess sich sehr schlecht vermahlen, auch von ihr wurde nur Wahlprodukt benutzt, welches das DIN-Sieb 80 passiert hatte.

Für die Chlorierungsversuche wurden aus Mischungen der Standard-Karbonate mit den verschiedenen Kohlenproben Tabletten hergestellt und in einem Laboratoriums-Chlorierer mit einer Chlorbelastung bis zu 100% l Chlor-Stunde behandelt. Der Chlorierer besteht aus einem, von aussen durch 3 längs des Rohres getrennte Heizwicklungen heizbaren Porzellanrohr, das zum Schutz der Heizung gegen schmelzendes MgCl₂ über ein Quarzrohr von 50 mm Länge hinweggeschoben ist. Die Rohre stehen senkrecht, sodass das gebildete MgCl₂ durch die eine Öffnung des am unteren Ende eingekitteten Stopfens aus SF-Material (Steinmaterial der Chlorierer- und Zellen-Ausmauerung von den Didier Werken A.G.) abgestochen werden kann. Der Chlorierer enthielt eine Schicht von kleinen Kohlestücken als Kieselschicht und konnte bis zu einer Höhe von 45 cm über der Rieselschicht mit den Probetabletten gefüllt werden.

den. Das Chlor wurde kleinen Stahlflaschen entnommen, der Verbrauch konnte durch Wägung ermittelt werden. Jeder Versuch dauerte, soweit er nicht durch Störungen vorzeitig abgebrochen werden musste, 7 bis 9 Stunden. In dieser Zeit wurden etwa 2,0 - 2,5 kg Presslinge einge-tragen und etwa 1,7 - 2,0 kg Abstich mit einem Gehalt von 90 - 93% $MgCl_2$ erhalten. Während des Abstechens musste natürlich das Chlor abgestellt werden. Während der Chlorierung wurden der statische Druck im Chlorierer, die Belastung der Heizwicklungen, die Zusammensetzung der Abgase festgestellt, weiter konnte durch ein Thermoelement die Temperatur in der Reaktionszone gemessen werden. Der Eintrag an Presslingen, die Rieselschicht, die unchloriert zurückbleibenden Reste, der gebildete Staub, das abgestochene Magnesiumchlorid, wurden gewogen und analysiert, ebenso wurde die gebildete HCl absorbiert und ihre Menge durch Titration ermittelt.

Die gleichmäßige Verteilung der Kohleproben in den Tabletten wurde mit dem Mikroskop kontrolliert.

Das Ergebnis der Versuche lässt sich wie folgt zusammenfassen:

1. In Bestätigung früherer Beobachtungen lässt sich ein deutlicher Einfluss der Mehleinheit der Kohle feststellen: mit zunehmender Feinheit der Kohle verläuft die Chlorierung günstiger in Bezug auf die Chlorausbeute. Die Korngrössen des basischen Karbonates scheint keinen Einfluss auf den Chlorierungsverlauf zu haben. Um Bildung von Krusten oder Brücken im Ofen zu verhindern, muss in der Reaktionszone eine Temperatur von 1100° eingehalten werden. Wenn das in der Rieselschicht beim Abstellen des Versuchs ~~in~~ verbliebene $MgCl_2$ mit berücksichtigt wird, werden MgO -Ausbeuten bis zu 93,3 % und Chlorausbeuten von 83 % erreicht.
2. Eine Trocknung der Kohle bringt keine Änderung der Chlorausbeute, dagegen beeinflusst ein Verlust an Schwelstoffen aus der Kohle die Chlorierung ungünstig. Der HCl-Gehalt der Abgase hängt nicht allein vom Wassergehalt der Presslinge ab, vielmehr wird er von der Reaktionsfähigkeit des Presslings insofern beherrscht, als der Gehalt an HCl im Abgas auch bei wasserarmen Presslingen steigt, wenn die Chlorierung an sich schlecht verläuft.
3. Braunkohle ist für die Chlorierung sehr gut geeignet, wenn sie nicht mehr als 20 % Wasser enthält. In diesem Falle ist eine vorsichtige Trocknung von Vorteil, welche den Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen nicht herabsetzt. Die Braunkohlen vom Rheinischen und Ostelbischen Syndikat sind sehr gut geeignet, während die Kohlen der Wolfsegg-Traunthaler Werke und des Sudetenländischen Syndikates Störungen im Chlorierergang verursachten. Mischungen des basischen Karbonats mit Holzkohle und Aktivkohle lassen sich sehr schwer verpressen, es wurden nur Presslinge geringer Festigkeit erhalten, welche zu starker Staubbildung im Chlorierer und damit zu schlechtem Ofengang führten. Fast ungeeignet zur Chlorierung ist Steinkohlenschwelkoks, etwas besser verhalten sich Stein-kohle, Anthrazit und die norwegische Sulfithkohle.
In der Arbeit werden genaue Analysen der verschiedenen Kohlensorten aufgeführt.

Die Arbeit wird durch einen zweiten Teil ergänzt (54), welcher die Untersuchung einer sächsischen Braunkohle (Hirschfelde) beschreibt. Diese Kohle war durch ihren hohen Schwelstoff-Gehalt

bei gleichzeitig geringem Gehalt an Wasser und Schwefel interessant, Die Chlorierung mit dieser Kohle verlief so gut, dass am Schluss des Versuchs der gesamte angefallene Flugstaub wieder eingetragen und auch chloriert werden konnte, Der HCl -Gehalt der Abgase war durchschnittlich 5,4%, also niedriger als normal (8 - 10%). Die Chlorausbeute betrug 91 %, die Abstiche , insgesamt 1980 g , enthielten 85,3 % MgCl₂ neben 1,4 % MgO.

Die wissenschaftlichen und betriebstechnischen Untersuchungen über den Aufbau und die Zusammensetzung , die Herstellung von Ausgangsstoffen zur Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid nach dem Chlorierungsverfahren der I.G.Farbenindustrie A.G. sind hiermit vollzählig behandelt .

In neuerer Zeit sind nun eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden, welche den Weg der Chlorierung MgO-haltiger Ausgangsstoffe vermeiden und durch Entwissierung von Carnallit oder von Chlormagnesiumlauge einen für die Magnesiumelektrolyse geeigneten Rohstoff zu gewinnen versuchen. Über diese Arbeiten soll, weil sie einem anderen Verfahren angehören, im Anschluss an den Abschnitt "Elektrolyse" dieses Berichts referiert werden.

B. A u b e r e i t u n g .

Die technische Entwicklung des Herstellens von Formkörpern aus MgO-haltigen Rohstoffen zum Einsatz in die Chlorierung zeigt zwei grosse Etappen. Es werden zuerst durch Anfeuchten einer geeigneten Ausgangsmischung mit Chlormagnesiumlauge Massen angefertigt , welche sich auf Schneckenpressen verformen lassen. Bei diesem Verfahren der Herstellung von Formlingen schliesst sich an dem Verformungsvor- gang eine Trocknung und Verkokung an. Das Masspressen wird in neuerer Zeit durch ein trockenes Verpressen von MgO-haltigem Material und Kohle mit Maschinen abgelöst, wie sie in der Kohlenbrikettierung verwendet werden. Wegen eines Wiederzerfalls dieser Presslinge kann eine evtl. erforderliche Trocknung nicht mehr nach der Verformung stattfinden, vielmehr müssen die Rohstoffe vorher auf den für die Chlorierung notwendigen ,verhältnismässig geringen Wassergehalt getrocknet werden.

Zur Zeit des Beginns der technischen Gewinnung von wasser- freiem Magnesiumchlorid für die Elektrolyse werden die Formlinge im Bitterfelder Betrieb mit sogenannten "Fleischwölfen" hergestellt. Sie sind Maschinen, welche in Fleischereien verwendet werden. Sie enthalten in einem schwach konischen Zylinder eine Schnecke , welche keine Unterbrechung hat. Vor der Schnecke befindet sich ein Kreuz- messer, das gegen eine verschieden ausgebildete Lochscheibe arbeitet. Dem Zweck dieser Maschinen entsprechend werden nur verhältnismässig kleine Einheiten gebaut, sodass für die im Anfang nicht grosse Mag- nesiumerzeugung schon 4 "Fleischwölfe" im Betrieb gehalten werden mussten, welche eine grosse Zahl von Störungen verursachten.

Diese vier Fleischwölfe wurden etwa im Jahre 1930 durch eine Ziegel presse ersetzt , deren Zylinder , wie beim Verpressen fetter Tage üblich, innen mit Zügen von etwa 8 - 10 mm Tiefe versehen war. Die Pressschnecke besteht aus Segmenten, die sich im vorderen Teil

mit etwa 4 - 5 cm Abstand überdecken, und endet in einem vorn ebenen, Z-förmigen Kopf, der unmittelbar hinter der Mundstückplatte arbeitet. Zur Formlingsherstellung ist als Mundstückplatte eine Manganstahlplatte von 40 mm Stärke und dem Durchmesser des Zylinderflansches (570mm) verwendet worden, in welche auf dem Umfang eines Kreises von 320 mm Θ gleichmäßig verteilt 15 kurze Stücke von Siederohren 38-44 mm Θ eingeschraubt waren. Diese Rohrstücke verformen die feuchten Massen. Sie waren verschieden lang, um die Formlinge beim Abbrechen durch ihr eigenes Gewicht nicht aufeinander fallen zu lassen.

Als häufigste Störung ergibt sich ein Festfahren der Presse durch Abbinden der feuchten Formlingsmasse im Presszylinder. Zur Beiseitigung muss der zweiteilige Presszylinder geöffnet und die abgebundene Mischung zwischen den Schneckensegmenten und aus den Mundstückrohren herausgeschlagen werden. Durch den auf diese Weise bedingten Stillstand der Presse wird die gleichmäßige Zuführung feuchter Formlinge zu dem Plattenband-Trockenofen und zum anschließenden Drehrohr-Verkörnungsofen unterbrochen und die verkohlten Formlinge zeigen Schwankungen in der Zusammensetzung in Bezug auf ihren Kohlenstoff- und Feuchtigkeits-Gehalt, weil ein sofortiges Anpassen der Heizung der beiden hintereinander geschalteten Öfen an jede Störung praktisch nicht möglich ist. Es ist deshalb vorteilhaft, bei jedem Ausfall einer Presse sofort eine Reservemaschine zur Inbetriebnahme bereit zu haben.

Diese Schwankungen in der Formlingszusammensetzung können bei gleichzeitigen Änderungen in der Reaktionsfähigkeit der MgO-haltigen Rohstoffe zu starken Störungen des Chloriererganges führen und einen Leistungsrückgang in der Magnesiumchloriderzeugung zur Folge haben. Aus diesem Grunde machen einige Berichte aus der Zeit der Verwendung mineralischer MgO-haltiger Rohstoffe immer wieder auf die Notwendigkeit einer laufenden analytischen Kontrolle und einer ständigen Überwachung des gleichmäßigen Materialflusses bei der Formlingsherstellung aufmerksam (55, 56, 57). Die zuletzt angeführte Arbeit (57) gibt für die als erstrrebenswert durch Erfahrung ermittelte Zusammensetzung und Beschaffenheit der Formlinge aus gebrannten und Rohmagnesit folgende Zahlen an :

					Gesamt MgO
	Gesamt MgO	MgCO ₃	MgCl ₂	C	Porosität
%	45,0	35,0	15,0	12,0	ca. 55% 3,75

Die Arbeit ist seinerzeit als Verfahrens- und Betriebsbeschreibung den Ingenieuren der auf Seite 9 genannten französischen Firmen übergeben worden. Sie stellt eine kurze Zusammenfassung der am Ende des Jahres 1931 bekannten Tatsachen dar, welche bei der Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid durch Chlorierung MgO-haltiger Rohstoffe und bei der Elektrolyse dieses Magnesiumchlorides zu beachten sind. Eine ähnliche Zusammenfassung ist auf den Seiten 1 bis 6 des vorliegenden Berichtes gegeben.

Während bis zum Beginn des Jahres 1945 im Magnesiumbetrieb Bitterfeld und im Werk Aken nur praktisch aus angefeuchteten Mischungen hergestellte Formlinge zur Chlorierung benutzt wurden, hat das Werk Stassfurt seit 1939 durch trockenes Verpressen von vorgetrocknetem oxychlorid in Mischung mit Kohlenstaub auf sogenannten Ringwalzenpressen hergestellte Presslinge chloriert. Später sind dann auch vom Werk Aken 2 Ringwalzenpressen und 2 Klemmkett-Walzenpressen

für Versuchszwecke beschafft worden. Der Hauptvorteil des Trocken-Pressverfahrens mit Magnesiumoxychlorid ist der Wegfall des Torfes. Dagegen steht als Nachteil ein bisher noch etwas labilerer Ofengang der Chlorierung und damit die Notwendigkeit, die nicht oder schwer chlorierbaren, sich im Ofen ansammelnden Schläuchen etwas häufiger entfernen zu müssen.

Während der Versuchsarbeiten zur Herstellung eines für die Chlorierung geeigneten "Magnesi oxychlorides", also eines Rostoffes der einen bedeutenden Gehalt an wasserhaltigem Magnesiumchlorid besitzt und dadurch einen Teil des zur Chlorierung erforderlichen Zusatzchlors durch das in ihm enthaltene "Chloridchlor" zu ersetzen mag, wurde ein anderes Verfahren zur Herstellung von Formkörpern vorgeschlagen und in grösserer, halbtechnischem Massstabe erprobt(58).

In der Zementindustrie hat man beim Trockenverfahren, bei dem die Ton und Kalk enthaltende Rohrmischung also trocken zur Aufgabe in den Brennofen gelangt, zur Herabsetzung des Verstaubens die Trockenmischung agglomeriert. Die Agglomeration geschah durch Einspritzen von Wasser in die in einem Drehrohr in langsamer Bewegung befindliche Rohrmischung. Jeder wassertropfen, der in die Mischung fiel, veranlasste die Bildung einer kleinen, feuchten Mischungs-Kugel, welche während der Umdrehung des Rohres im trockenen Rohrmaul gewälzt wurde und sich dadurch so weit vergrösserte wie der Wassergehalt des Kernes zum Anfeuchten weiteren Rohmehles reichte.

In Nachahmung dieses Verfahrens wurde Chlormagnesiumlauge in eine trockene Mischung von MgO und Kohle eingespritzt. Bei einer Umdrehungszahl der Agglomerier-Trommel von 9 je Minute wurde eine Verformung erzielt, welche etwa 30% einer Körnung bis zu 15 mm, etwa 15% einer solchen von über 50 mm und 55% einer direkt verwendbaren Grösse von 20 bis 45 mm Ø entsprach. Es wurde festgestellt, dass die Leistung einer Drehtröhre an direkt verwendbarer Körnung, beim Agglomerieren von ihrer Umdrehungszahl, von der Konzentration, Zuflussgeschwindigkeit und Temperatur der Chlormagnesiumlauge und von der Reaktionsfähigkeit und der Menge des verwendeten MgO abhängt. Die Chlorierung der Agglomerate ergab einen Bedarf an Zusatzchlor von etwa 10 kg-100 kg MgCl₂, der Gehalt der Abgase an HCl stieg etwa auf das Doppelte des normalen Wertes, und die Leistung des Chlorierers fiel auf etwa 2/3 bis 3/4 der mit normalen Formlingen erreichten ab. Das Agglomerieren hat sich gegenüber dem Pressen nicht durchsetzen können.

Für das Verpressen von Mischungen aus MgO und MgCl₂·6 H₂O mit Kohle nach dem Anfeuchten mit Chlormagnesiumlauge, bzw. mit Wasser ergaben sich ausserordentliche Schwierigkeiten. In der Schneckenpresse bildeten sich sehr zähe, gummiartige Massen, welche von der Schnecke nicht durch die Kunststück-Rohre gedrückt werden konnten. Diese zähen Massen fanden an den Zügen des Presszylinders keinen Widerstand, wurden von der Schnecke nur durchgeknietet, erwärmt und dabei umgedreht schnell ab. Diese Störung liess sich erst beseitigen, als MgO und MgCl₂·6 H₂O vor dem Verpressen durch Erwärmen miteinander zur Reaktion gebracht wurden, d.h. als der Schneckenpresse ein schon ausreagiertes Oxychlorid aufgegeben wurde. Die Herstellung eines solchen Magnesiumchlorids durch langzaemiges Erhitzen eines Gemisches von MgO und Magnesiumchlorid-Hydraten bis dicht an den Schmelzpunkt des Chloridhydrates ist im DRP 696 568 vom 5.1.36 niedergelegt. Das darin beschriebene Verfahren ist während der ganzen Zeit

der Verwendung von Magnesiumoxychlorid zu dessen Herstellung benutzt werden. Es wird dazu eine geeignet zusammengesetzte trockene Mischung von MgO und gemahlenem $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ in einem von innen beheizten Drehofen im Gegenstrom zu den Flammengasen so weit erhitzt, dass die Temperatur des ausgetragenen, körnigen Erzeugnisses $1300^{\circ}C$ beträgt. Bei dieser Temperatur ist die Umsetzung zu Magnesiumoxychlorid eingetreten. Die Korngrösse des Erzeugnisses hängt von der Mahlung des $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ ab. Sie soll erfahrungsgemäss etwa der Grösse von Reiskörnern entsprechen und möglichst wenig Feinanteile aufweisen.

In dem Bericht (59) wird durch Analysen der Verbrennungsgase im Drehofen und im Plattenbandofen der Aufbereitung festgestellt, dass diese Apparate des Bitterfelder Betriebes nicht mit reduzierender Flamme sich fahren lassen, da die Undichtigkeiten am Plattenband-Einkauf und am Drehofensauslauf zu gross sind, dass weiterhin die beiden vorhandenen Apparate-Paare nichtgleichmässig erhitzen. Um gleichmässig verkohlte Formlinge zu erhalten, wird vorgeschlagen, eine Luft-Mengenmessung neben der schon vorhandenen Mengenmessung für Generatorgas einzubauen, die Beheizung des Plattenbandes zu ändern, das Ansaugen von Falschluft am Drehofensauslauf durch Einbau einer geschlossenen Fassabfüllung möglichst herabzusetzen und neben der Beobachtung von Gas- und Luftpumpe sowie der Temperatur auch Abgasanalysen zur Kontrolle der Verbrennung durchzuführen. Weiter wird der Vorschlag gemacht, durch die Bestimmung der "Verkokungsgüte" die laufend durchgeföhrten Kontrolluntersuchungen zu erweitern. Als Methode für diese Bestimmung wird angegeben, eine Probe von 100 g Formlingen in ein auf 600° erhitztes Porzellanrohr zu geben und durch Absaugen des Rohres sämtliche bei dieser Temperatur verflüchtigten Bestandteile in auf -30° gekühlten, graduierten und gewogenen Gefässen zu kondensieren. Nach Beendigung der etwa 1/2 Stunde dauernden Behandlung wird Rückstand und Kondensat gewogen und die im Kondensat befindliche HCl titrimetrisch bestimmt. Die Verkokung war um so besser, je niedriger die Menge an Kondensat ist. Diese Methode hat sich als laufende Kontrolle im Betrieb nicht einföhren können.

Ein Umbau des Plattenbandes, der anfangs nur einen Generatorgasbrenner an der Auslaufseite hatte und in der Hauptsache durch die heißen Abgase des Drehofens geheizt wurde, machte sich bei der Einführung des Oxychlorides als Hauptrohstoff erforderlich. Es wurden über die Länge des Ofens 3 Brennkammern für Generatorgas von je 1,75 m Länge und 130 m Breite im Lichten gleichmässig verteilt aufgesetzt, an diesen Stellen das geschlossene Gewölbe des Ofens durch ein gewölbtes Steingitter ersetzt und die Abzugleitung für die Flammgase zwischen den Brennkammern verteilt zwischen die beiden Trumms des endlosen Plattenbandes verlegt. Die alte Heizstelle am Auslaufende des Ofens wurde entfernt. Gleichzeitig wurde an zwei schrägen Führungsblechen unter der Mitte jeden Bandes ein Redler eingebaut, welcher den im Ofen sich ablagernden Staub laufend dem Dosierapparat "Huckup" wieder zuführt und so die früher notwendige Entnahme des ~~zuviel~~ Staubes (alle 48 Stunden) von Hand, welche sehr lästig war und Produktionspausen verursachte, entbehrlich macht. Weiter wurden zwischen den vier Brennkammern von der Seite über dem Band in den Ofen hineinragende Thermoelemente zur Temperaturkontrolle angebracht, deren Spannungen von einem Sechsfarben-Schreiber je Ofen registriert wurden. Da zudem die Luft- und Gas-Mengenmessung mit der Temperatur-Registrierung in einem Messschrank vereinigt war, liess

sich der gesamte Ablauf der Trocknung und Verkokung schnell und gut übersehen und das Einhalten gleichmässiger Arbeitsbedingungen wurde sehr erleichtert.

In Aken war die Aufbereitung mit zwei grossen Plattenband-Ofen von 50 m Länge und 2,30 m Breite ohne nachgeschaltete Drehöfen zur Trocknung und Verkokung der Formlinge erbaut worden. Bei Versuchen an einem kleinen Drehofen war in Bitterfeld festgestellt worden, dass bei alleiniger Benutzung eines solchen Ofens zum Trocknen und Verkokten von Formlingen eine Schichthöhe von etwa 12 bis 14 cm nicht überschritten werden darf, wenn gleichmässig verbräkte Formlinge gewonnen werden sollen, ohne sie zu wenden. Da diese Schichthöhe in Aken überschritten werden musste, war es erforderlich, wassergekühlte Wender in den Bandöfen nachträglich einzubauen, welche den Staubentfall bei der Verkokung nicht unbeträchtlich vermehrten. Mit dem Einsatz von CaCl_2 als Hauptroststoff wurde die Verkokung mit den Plattenbandöfen allein unzureichend für den erforderlichen Durchsatz, und jedem Bandofen wurde ein Drehrohröfen von 35 m Länge und 2,5 m Ø nachgeschaltet.

Die eingebauten Multizykloone zur Rückgewinnung des bei der Verkokung anfallenden Staubes haben einen Wirkungsgrad von etwa 80 %, sodass zur vollständigen Entstaubung des Aufbereitungs-Abgases jedem Zyklon ein Nachwaschturm nachgeschaltet werden musste.

Es wurden Versuche zum elektrischen Niederschlagen des Staubes aus den Abgasen der Plattenband- und Drehrohröfen mit einem Gasteilstrom in einem U-förmigen Röhren-Elektrofilter durchgeführt (60). Um bei der Abscheidung eine Kondensation des in den Abgasen enthaltenen Wasserdampfes zu verhindern, wurde das Filter elektrisch aufgeheizt, sodass die Austrittstemperatur etwa 40°C höher lag als die Eintrittstemperatur des Gases (200° bzw. 160°C). Bei einer maximalen Strömungsgeschwindigkeit des Gases von $1,5 \text{ m/sec}$. gelang es, mit dem VersuchsfILTER von 150 mm l.Ø den Staub gehalt von etwa $3,5 \text{ g-cbm}$ auf $0,18 \text{ g-cbm}$ herabzusetzen. Der abgeschiedene Staub haftete nur lose an der Rohrinnenwand und fiel beim Kippen leicht ab. Auf Grund dieser Versuche wurde im Werk Aken eine Elektro-Filteranlage zur Abscheidung des Feinstaubes eingebaut.

Zur Ersparung von Generatorgas bei der Verkokung der Formlinge ist während einiger Jahre im Werk Aken das CO_2 -haltige Abgas der Chlorierer zu Heizzwecken in den Plattenbandöfen neben Generatorgas verwendet worden. weil die Entfernung der beiden Chlorierungen von der Aufbereitung im Werk Aken ziemlich gross ist, also lange gummierte Leitungen und eine Reihe von Sicherheitsvorrichtungen zu unterhalten waren, ist diese Verwendung des Chloriererabgases wieder verlassen. Über den Vorschlag dieser Verwendung wird noch zu berichten sein.

C. Chlorierung.

Es waren jahrelange Versuchsarbeiten erforderlich, um das Verfahren der Chlorierung MgO -haltiger Rohstoffe bis zu dem heutigen Stande zu einer grosstechnischen Erzeugung von wasserfreiem Magnesiumchlorid zu entwickeln. Gleichzeitig war eine grosse Zahl von konstruktiven und materialtechnischen Fragen zu lösen, bis die Chlorierungsapparate die heutige Betriebssicherheit und Haltbarkeit erreicht hatten.

Wie sich teilweise in der Aufeinanderfolge der Schutzrechte DRP 502 646, 523 800 (1926), 509 601 (1928) abzeichnet, ist das Verfahren in grösserem Versuchsmassstab so ausgeübt worden, dass die nach DRP 450 979 (1925) hergestellten porösen Formlinge zuerst in festem Zustand bis zu einem möglichst hohen Gehalt an $MgCl_2$ aufchloriert wurden. Um bei diesem Vorgang in jedem Fall ein Schmelzen des schon gebildeten Chlorids zu unterbinden, und die bei der Chlorierung freiwerdende Wärme abzuführen, wurden mit den Formlingen zusammen Bruchstücke von Kohlenelektroden in etwa der halben Grösse der heutigen Kohlekörper in den Chlorierungs-Schachtofen eingetragen. Die chlorierten Formlinge wurden am unteren Ende des Ofens gemeinsam mit den Kohlenbruchstücken ausgetragen und zur Trennung von den Kohlekörpern einem Trommelsieb aufgegeben. Das durch das Sieb fallende Formlingsmaterial wurde in einem getrennt aufgestellten, elektrisch geheizten Ofen zum Schmelzen gebracht. Diese Schmelze mit mehr oder weniger hohem Gehalt an MgO wurde einem mit einer Rieselsschicht versehenen, ebenfalls elektrisch beheizten Ofen aufgegeben. Da in den unteren Teil dieses Rieselofens Chlor eingeleitet wurde, konnte das in der Vorschmelze enthaltene MgO in Gegenwart des immer zureichend vorhandenen Reduktionskohlenstoffs bei der starken, durch die Rieselsschicht bewirkten Oberflächenvergrösserung der Schmelze vollständig in Magnesiumchlorid umgewandelt werden.

Es bedeutete einen grossen Fortschritt, das Verfahren in einem Ofen durchzuführen, welcher das Vorchlorieren, Aufschmelzen und Aufchlorieren nacheinander, aber kontinuierlich bewirkt. Diese zeitliche Aufeinanderfolge der Teillvorgänge der Chlorierung zwang dazu, Formlinge bestimmter, durch Erfahrung erprobter Zusammensetzung und Beschaffenheit von einer möglichst hohen Gleichmässigkeit in den Chlorierer einzutragen.

Die in der Aufschmelz-Zone befindlichen Formlinge dürfen auch bei grösserer Höhe der über ihnen liegenden Beschickung für die Vorchlorierung (in den normalen Betriebschlorierern 4 - 5 m) nicht in sich zusammensinken, weil sonst die Gefahr besteht, dass weniger vollständig aufchloriertes Material, das also noch grössere Anteile an MgO hat, von der Schmelze aufgenommen wird. Dieser Vorgang führt zur Bildung von zähflüssigen Massen, welche die Rieselsschicht nicht mehr passieren vermögen, sodass der statische Druck im Chlorierer so hoch steigt, dass kein Chlor mehr aufgenommen wird. In diesem Fall ist schnelle Ablösung dadurch notwendig, dass der Eintrag weiterer Formlinge sofort eingestellt und der Chlorierer mit einer langen Stange, welche man von oben her bis in die Rieselsschicht hineintritt, "durchgearbeitet" wird, um den Abfluss der zähflüssigen Schmelze zu erzwingen. Gelingt dies auch bei wiederholtem "Durcharbeiten" nicht, so muss der Chlorierer meist abgeräumt werden, d.h. da über der Rieselsschicht liegende Material muss nach dem Schliessen der Chlorschieber durch dafür vorgeschene Öffnungen in glühendem Zustand herausgezogen und der Chlorierer nach dieser Reinigung wieder "angefeuert" werden.

Die gleiche Erscheinung der "Pappebildung" oder des "Suppigwordens" tritt bei Mangel an reduktionskohlenstoff ein, während ein Überschuss an Kohle im Formling zum Abschmelzen von Kohlehaltigem, "schwarzem" Magnesiumchlorid führt, falls die Rieselsschicht nicht bis zu einem gewissen Grade durch Ablagerung von schwefelhaltiger Kiesel säure zwischen den Kohlekörpern versetzt und in der Lage ist, die feinen Kohlenstoffteilchen aus dem Magnesiumchlorid heraus zu filtrieren. Dieses schwarze Magnesiumchlorid führt zu unangenehmen Störungen in der Elektrolyse, weil die Kohleteilchen zwischen den Elektroden wandern, die Entladung des Chlors an der Anode stören und Übertritt

von Chlor in den Kathodenraum verlassen. Bei grösseren Mengen von Kohlenstoff im abgestochenen Magnesiumchlorid kann diese Störung so stark werden, dass durch das aufsteigende Chlor im Elektrolyten Schaumbildung auftritt. Diese Schaumbildung, die wahrscheinlich durch Aschobestandteile aus der Kohle (SiO_2) nach verstärkt wird, kann die Anodenräume so weit füllen, dass die Chlorableitungen an der Zelle, ja dass sogar die grossen Chlorsermelleitungen von erstarrendem Schaum verstopft werden.

Eine weitere Störung im Chlorierer kann dadurch entstehen, dass Formlinge von schwankender Zusammensetzung oder wechselnden Reaktionsfähigkeit in unvollständig rascher Folge nacheinander eingetragen werden. Mit dem Sinkensinken verschieden reaktionsfähiger Formlings-schichten zur Schmelzzone beginnen sich mehrere übereinanderliegende Reaktionszonen dadurch auszubilden, dass das Chlor von den weniger reaktionsfähigen Schichten nicht ganz verbraucht in darüberliegende reaktionsfähige aufsteigt und dort zu reagieren beginnt. Durch die bei der Chlorierung eintretende Temperaturerhöhung steigt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter an, und es bilden sich in abwechselnden Lagen verschiedene heiße Schichten aus, welche zu einem starken Aus einanderziehen der normal scharf abgesetzten Reaktionszone und ebenfalls wieder zur Drucksteigerung im Chlorierer durch Pappsbildung führen können.

Sind die Unterschiede in den einzelnen Formlingsschichten nicht so gross, dass stärkere Drucksteigerung eintritt, so ist die Ausbildung mehrerer übereinanderliegender Reaktionzonen schon dadurch unangenehm, dass der mit wachsender Entfernung von der Schmelzzone gleichmässige Temperaturabfall gestört ist, und ein "Durchbrennen" der Beschickung eintreten kann. Diese Störung macht sich auch dann bemerkbar, wenn die Verteilung des Chlors durch die Kieselschicht nicht gleichmässig über den ganzen Querschnitt des Chlorierers erfolgt. Es kann dann die Reaktionszone "einseitig" werden, oder von ihr ausgehend können rotglühende Kamille bis in die obersten Formlings-schichten der Beschickung hineinreagen und zu einem lokalen "Durchbrennen" führen. Wenn diese Störung rechtzeitig bemerkt wird, so gelingt es häufiger, den Chlorierer wieder zu gleichmässigem Arbeiten und auf normale Leistung zu bringen, indem man die Formlingsbeschickung mit einer leichten Stange durchföhrt und diese Massnahme durch örtliches Mäntregen von Carnallit oder Steinsalz auf die glühenden Durchbruchsstellen unterstützt. Weiter ist es zur Be seitigung der verschiedenen Störungen zweckmäßig, die Temperatur in der Chlorierungszone so weit wie von aussen möglich durch Änderung der Heizspannungen oder der Chlorbelastung zu beeinflussen. Der "Pappsbildung" z.B. wird man durch erhöhen der Heizspannung vor allen der oberen Chloriererelektroden zu begegnen suchen, um die Viskosität der auf der Kieselschicht angesammelten zähen Schmelze zu vermindern. Dagegen wird man ein Durchtrennen zu be seitigen versuchen, indem man die Heizung der oberen Elektroden und evtl. die Chlorbelastung verändert, um so die Temperatur über der Kieselschicht herabzusetzen.

Es ist selbstverständlich, dass optimale Leistungen in der Chlorierung bei geringstem Verbrauch an "Zusatzzhlor" nur erreicht werden können, wenn im gleichmässigen Ablauf der Reaktion die geschilderten Störungen nicht auftreten. Dadurch wird verständlich, dass die in einigen unter "Aufbereitung" referierten Arbeiten häufig wiederholte Hinweise auf die unabdingt nötige Gleichmässigkeit der Formlinge ihre Berechtigung haben.

Weil die Aufbereitung der anfangs eingesetzten mineralischen Rohstoffe einen nicht unwesentlichen Teil der gesamten Verarbeitungskosten bei der Erzeugung von wasserfreiem Magnesiumchlorid erfordert, ist schon früher versucht worden, Mischungen von Magnesit und Kohle in stückiger Form zur Chlorierung zu benutzen. In einem Laboratoriumchlorierer wurde festgestellt(61), dass sich eine Beschickung aus etwa 10 - 15 mm grossen Stücken von Rohmagnesit und Holzkohle im Gewichtsverhältnis 7 : 1 mit Chlorüberschuss auf wasserfreies Magnesiumchlorid gut verarbeiten lässt, dass dagegen unter der Bedingung einer vollen Absorption des Chlors die Leistung sehr stark zurückging. Diese Beobachtung bestätigte sich in einem grösseren Versuchchlorierer (50 cm \varnothing , 3 m Höhe). Wenn das Augas frei vom Chlor sein sollte, so konnte der Ofen nur so stark mit Chlor belastet werden, dass seine Leistung auf etwa ein Drittel bis ein Viertel der normalen, mit Formlingen erzielten Abstichmenge sank. In diesem Chlorierer war die Stromzuführung zur Rieselsschicht durch eine zentral im Ofen auf der Rieselsschicht stehende Kohlenelektrode und dadurch eine Bodenelektrode aus Kohle bewirkt worden. Die Beschickung rutschte längs dieser Kohle der Reaktionszone zu und wurde dabei gut vorgerührzt. Diese Anordnung dürfte zu einer gewissen Erhöhung der Leistung des Ofens beigetragen haben. Das Verfahren zum Einsatz stückigen Materials in die Chlorierung wurde durch das DRP 506 276 (1928) geschützt.

Der Versuch wurde in einem etwas geänderten Ofen wiederholt (62). In diesem Chlorierer von 22 cm \varnothing und 70 cm Höhe befand sich eine etwa 25 cm hche Rieselsschicht aus haselnussgrossen Hartkohlestücken, welcher der Heizstrom durch eine Bodenelektrode und durch zwei sich diagonal gegenüberstehende, durch den Ofenmantel geführte Seitenelektroden in Parallelschaltung zugeleitet wurde. In dem Ofen war noch eine in Vertikallrichtung verstellbare dritte Elektrode angeordnet, welche gegen die Seitenkohlen arbeitete und dazu diente, dem mit der Mischung eingetragenen, feinatikielen Reduktionskohlenstoff Strom zuzuführen, um die Mischungs-Schicht zur Widerstandsheizung zu benutzen. Nachdem die Rieselsschicht mit allen vier Achlenelektroden engenetzt und zur gleichmässigen Durchwärmung Magnesiumchlorid niedergeschmolzen worden war, wurde die zu chlorierende Mischung aus Rohmagnesit von Körzengrösse mit 11% Torfkoks von Keiskerngrösse in den Ofen eingetragen. Dann wurde die bewegliche Mittelkohle angehoben und mit 150 Amp. gegen die Seitenkohlen belastet. Im Verlaufe der Chlorierung mit etwa 2,5 kg Chlor-Std. musste die Strombelastung der Mittelelektrode auf 50 - 75 Amp. herabgesetzt werden, wenn die Verluste am Magnesiumchlorid durch Verdampfen wegen üblicher Überhitzung nicht sehr gross werden sollten. Innerhalb von 6 Stunden wurde die bewegliche Mittelelektrode auf eine Höhe von 20 cm über die Rieselsschicht gehoben. Dabei zeigte sich, dass die Beschickung nicht durch ihr eigenes Gewicht nachrutschte, sondern hinabgestoßen werden musste, um Bildung von Kohlelumpen unterhalb der Mittelkohle zu vermeiden.

Der Versuch dauerte insgesamt 7 Stunden. Während dieser Zeit wurden 27 kg Magnesit eingetragen und 14,9 kg Magnesiumchlorid abgesiebt, entsprechend etwa 80% der Leistung des Chlorierers mit Formlingen. Es wurde beachtet, dass die Stromaufnahme der Mittelelektrode während der Chlorierung dann nachlässt, wenn aus irgend einem Grunde die Chlorzufuhr unterbrochen werden müsste. Eine Bilanz wird in der Arbeit nicht gegeben, auch ist eine chemisch-analytische Überwachung nicht erfolgt.

Nach einer grüsseren Zahl von Kleinversuchen sind vom Sommer 1932 bis zum Frühjahr 1933 acht Chlorierungsversuche in einem Ofen des Bitterfelder Betriebes von 2,36 m länge mit kleinstückiger Beschickung durchgeführt worden. Bei diesen Versuchen wurde als MgO-haltiger Rohstoff : Sintermagnesit von Veitsch (Österreich) mit 85 - 89 % MgO und 9 % Fe₂O₃ in einer Körnung von 1 - 3 mm und später totgebrannter Magnesit von Mayrhofen (Hillertal, Österreich) mit 90 % MgO, 2 % Fe₂O₃ und 4,5 % SiO₂ in einer Körnung von 0 - 12 mm benutzt. Der Heißtrockenkohlenstoff wurde entweder in Form von Rohbraunkohle in einer Körnung von 6 - 8 mm mit rund 25 % C und 50 % Feuchtigkeit, oder in Form von Trockenbraunkohle gleicher Körnung mit rund 45 % C und 15 % Feuchtigkeit oder in Form von Torfkoks gleicher Körnung mit ca 90 % C und 5 % Feuchtigkeit und schließlich in Form von Anthracit in einer Körnung von 1 - 4 mm mit ca 90 % C und 1,2 % Feuchtigkeit dem Magnesit zugesetzt. Die Versuche hatten eine Dauer, welche abhängig von den auftretenden Störungen zwischen 2 und 13 Tagen lag. Bei den einzelnen Versuchen wurden je nach Dauer zwischen 3 und 72 t Abstich mit 90,5 % MgCl₂ neben 7,3 % CaCl₂ erhalten. In sämtlichen Versuchen wurden zusammen rund 250 t technisches Magnesiumchlorid erzeugt. Zusammenfassend lässt sich das Ergebnis sämtlicher Versuche wie folgt beschreiben:

- 1) Die Leistung des Chlorierers, welche bei Einsatz von Formlingen etwa 2,0 - 2,5 t techn. MgCl₂ je Quadratmeter Ofenquerschnitt und Tag beträgt, geht auf die Hälfte, also auf 1 t Abstich -qm und Tag zurück. Die Chlorausbeute erreicht etwa 75 %, die MgO-Ausbeute etwa 84 %. Die Chlorverluste sind durch hohe Verdampfung an MgCl₂ und starke HCl-Bildung gekennzeichnet, wie folgende Zahlen für Veitscher Magnesit näher zeigen :

Gaschlor- Chlor im Chlor im Abgas	Einsatz	Abstich	Abraumrückst.	MgCl ₂	FeCl ₃
-----------------------------------	---------	---------	---------------	-------------------	-------------------

100 %	57,4 %	3,3 %	25,5 %	10,0 %	4,0 %
-------	--------	-------	--------	--------	-------

Wird die für das Material ermittelte spezifische Chlorausbeute je qm Ofenquerschnitt von 13 neben Cl₂-h = 42 kg Cl₂-h überschritten, so tritt freies Chlor im Abgas auf.

- 2) Von den benutzten Kohlensorten ist getrocknete Braunkohle mit 15 % Feuchtigkeit am besten.
- 3) Die Chlorierung verläuft praktisch vollständig nach der Gleichung : MgO + Cl₂ + C = MgCl₂ + CO, also bei höheren Temperaturen mit wachsender Geschwindigkeit. In der Reaktionszone wurden bei guter Chlorierung Temperaturen von 1150° und darüber gemessen. Bei dieser Temperatur ist aber der Dampfdruck des MgCl₂ schon auf über 120 mm Hg-Stufe gestiegen, sodass die hohen Verdampfungsverluste verständlich sind.
- 4) Die hohe Konzentration des CO in den Abgasen führt zu seiner Verbrennung im Raum über der Mischung. Dadurch wird die Mischung schon kurz nach dem Antragen sehr heiß und die Reaktionstiefe ist der Kohle längst durch die bei dem schnellen Erhitzen eintretende scharfe Verbrennung nach. Es wurden an der Oberfläche der Mischung Temperaturen bis zu 730° gemessen. Um eine Beschädigung des Ofengewölbes, der ausgesetzten Abgasleitungen zwischen Chlorierer und Waschturm, vor allem aber des wasserberieselten Waschturmfallrohres zu vermeiden, wurde versucht, die Verbrennung des CO im Chlorierer zu verhindern, jedoch

ohne Erfolg. Waren die Flammen im Chlorieren-Gewölbe wirklich einmal verlöscht, so traten beim Mineinstodsen in die Mischung, z.b. mit Thermoelementen, heftige Verpuffungen auf.

5) Der Eisengehalt im Sintermagnesit scheint das Fortschreiten der MgO-Chlorierung dadurch zu begünstigen, dass durch die Bildung von flüchtigem FeCl_2 ein Freilegen der Magnesitteilchen erfolgt. Wahrscheinlich wirkt auch die bei der FeCl_2 -Bildung entstehende Reaktionswärme beschleunigend auf die MgO-Chlorierung ein, wobei aber gleichzeitig zunehmende Verluste durch MgCl_2 -Verdampfung auftreten werden.

Da sich in keinem Falle für das Chlorieren von stückigen Rohstoffen Bedingungen finden liessen, welche den beim Einsatz von Formlingen im laufenden Betrieb erhaltenen Leistungen auch nur annähernd entsprachen, sind die Versuche abgebrochen worden.

Es soll nun über die schon auf Seite 9 dieses Berichtes erwähnten Versuche zur Chlorierung eines von "Pechiney" hergestellten Oxychlorides berichtet werden. Das nach Bitterfeld gesandte Material bestand aus unregelmässig geformten Bruchstücken von ähnlichem Aussehen wie die auf Seite 43 erwähnten, mit einer Calcium-Magnesium-Legierung aufgeblähten, porösen Mischungen. Anscheinend waren die französischen Produkte durch Einführen einer Mischung von gebranntem Magnesit und gemahlener Holzkohle in geschmolzenes, wasserhaltiges Magnesiumchlorid hergestellt worden. Solche Mischungen werden bei geringem Feuchtigkeitsgehalt der zugesetzten Mischung während des Eintröhrens porös und behalten diese Porosität bei schnellem Abkühlen. In den verschiedenen uns gesandten Proben enthielten sie etwa 39 bis 53 % MgCl_2 neben 12 bis 26 % MgO, 40 bis 16 % H_2O und 4 bis 6 % C. Chlorierungsversuche dieser ersten Proben in einem Porzellanrohr von 50 mm Ø und in kleinen Öfen von etwa 20 cm Ø ergaben wohl die Möglichkeit, wasserfreies MgCl_2 aus diesen Proben herzustellen aber nur mit Leistungen, welche etwa einem Drittel der mit Formlingen in den gleichen Öfen erhaltenen entsprach. Wurde mit einer geringen Belastung des Ofenquerschnittes gearbeitet, so war eine beträchtliche Heizenergie erforderlich, um die Rieselschicht auf etwa 900° zu halten. Schon wehige cm über der Rieselschicht betrug die Temperatur im Einsatz nur noch 700°. Bei dem mit einer Mittelelektrode versehenen Chlorierer von 22 cm Ø (vergl. Seite 54) reagierte das Material dicht an der Elektroden-Oberfläche rasch, während es an der Ofenwand wie tot liegen blieb und nachgestossen werden musste. Es wurden etwa 34 bis 38 kg Chlор je 100 kg Abstich gebraucht.

In dem gleichen Ofen von 22 cm Ø und 75 cm Höhe mit einer Boden- und einer von oben eingeführten Mittel-Elektrode zur Stromführung für den Heizstrom der Rieselschicht wurden mit einer neuen, grösseren Probe von Oxychlorid 4 Chlorierungen von 5 bis 29 Stunden Dauer durchgeführt. Das Oxychlorid hatte folgende Zusammensetzung:

	MgCl_2	MgO	CaCl_2	CaSO_4	CaO	NaCl	SiO_2	R_2O_3	C	H_2O
%	44,8	25,5	2,0	0,4	0,3	1,4	0,9	0,2	11,8	12,6

Bei dem ersten orientierenden Versuch wurde der Ofen mit ca. 4,5 kg Chlor-Std. so belastet, wie es bei der Chlorierung von Formlingen möglich ist, und mit etwa 10 kW geheizt. Es wurden bei einem Eintrag von 6,2 kg Oxychlorid-Std. an Abstichen mit 4,2 kg-Std. erhalten, jedoch enthielten die Abstiche 4,8% MgO neben 3% Kohle. Um ein MgO-freies $MgCl_2$ zu erhalten, wurde beim nächsten Versuch bei einer Rieselschicht von 25 cm Höhe die Chlorbelastung auf 2,3 kg-Std. ermässigt. Dabei genügte eine Heizenergie von 8 kW. Der Versuch dauerte 29 Stunden. Bei einem Eintrag von 3,7 kg Oxychlorid-Std. wurden 3,4 kg Abstich-Std. erhalten. Die Abstiche enthielten noch 2,0 % MgO neben 2,5 % Kohle. In Abgasproben wurden etwa 30 % HCl festgestellt. Aus diesem betrag und der Menge des eingesetzten Chlors lässt sich berechnen, dass etwa die Hälfte des im Oxychlorid enthaltenen H_2O zu HCl umgesetzt worden ist. Der statische Druck im Ofen war etwa 100 mm Wassersäule. Wegen des immer noch sehr hohen MgO-Gehaltes der Abstiche wurde bei den nächsten Versuchen die Rieselschicht auf 40 cm erhöht. Gleichzeitig wurde die aufgelegte oberste Schicht aus Kohlenstückchen von Haselnussgrösse gebildet, während die untere, 25 cm hohe Schicht wie bei den ersten Versuchen aus Stücken von Walnussgrösse bestand.

Der dritte Versuch musste wegen einer Störung vorzeitig abgebrochen werden und wurde deshalb nicht ausgewertet. Der vierte Versuch mit dem in gleicher Weise hergerichteten Ofen dauerte 28 Stunden. Die Heizung erfolgte mit 8 kW. Es wurden mit einer Belastung von 2 kg Chlor-Std. bei einem Eintrag von 2,14 Oxychlorid-Std. an Abstichen 2,10 kg-Std. erhalten. Die Abstiche hatten einen Gehalt von 0,1 % MgO neben 2 % Kohle. Durch die erhöhte Rieselschicht blieben für das eingetragene Material nur 20 cm Beschickungshöhe (gegen 35 cm bei den ersten Versuchen) übrig. Deshalb trat wahrscheinlich freies Chlor im Abgas auf, außerdem stieg der MgO- Gehalt der Abgase an. Bei allen Versuchen war Kohlenstoff in den Abstichen gefunden worden. Für weitere Versuche war also eine Herabsetzung des C-Gehaltes im Oxychlorid vorzusehen.

Auf Wunsch der französischen Firma wurden noch einige Versuche im gleichen Chlorierer von 22 cm Ø mit karbonathaltigen Oxychlorid durchgeführt, welche aber nur MgO-haltiges (2,2 - 5 % MgO) Magnesiumchlorid ergaben. Neben dem MgO war in allen Abstichen Kohlenstoff enthalten, eine vollständige Chlorierung also trotz zureichenden C-Gehaltes nicht erfolgt. Um Klarheit über die Verwendbarkeit von Oxychlorid zu erhalten, wurde "Pechiney" gebeten, uns etwa 10 t Material zur Durchführung einer Chlorierung in einem Betriebsofen zuzusenden.

Dieser Versuch mit rund 10 t Material wurde im Frühjahr 1933 durchgeführt. Das uns zugesandte Oxychlorid hatte etwa folgende Durchschnitts-Zusammensetzung:

	$MgCl_2$	MgO	CaO	$CaCl_2$	$CaSO_4$	NaCl	SiO_2	R_2O_3	C	H_2O
%	45,8	25,4	0,4	2,0	1,0	0,8	1,4	0,4	10,6	12,2

Zur Chlorierung wurde ein Ofen von 0,85 m lichtem Ø und 3,2 m lichter Höhe benutzt, in den eine Rieselschicht von 1,70 m Höhe eingebracht war. Dieser Rieselschicht wurde der Heizstrom durch eine Bodenkohle und eine von oben eingeführte Kohle von

250 x 250 mm Querschnitt zugeleitet. Weil der zu diesem Chlorierer gehörige Transformator in Reparatur war, wurde zur Heizung Gleichstrom benutzt, den ein Motorgenerator lieferte. Dieses Aggregat hatte am fünften Tage eine grössere Störung, welche zum Abbrechen des Versuches zwang. Beim diesem ersten Versuch wurden 4325 kg Oxychlorid eingetragen und mit insgesamt 3000 kg Chlor 4474 kg Abstiche erhalten. Während des Versuches musste der Heizstrom von Tage zu Tag gesteigert werden. Es wurden am 1. Tage 0,73 kWh/kg Abstich und am 4. Tage bereits 1,0 kWh/kg Abstich verbraucht. Um beträchtliche Chlorverluste durch starke HCl-Bildung zu vermeiden, durfte die Mischung im Ofen nicht "durchgearbeitet" werden. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen wurde ein zweiter Versuch in dem gleichen Chlorierer durchgeführt, der ebenfalls 5 Tage dauerte. Insgesamt sind in diesen 5 Tagen eingesetzt worden: 3975 kg Oxychlorid und 2560 kg Chlor. Erzeugt wurden 4560 kg Abstich mit 93,0 % $MgCl_2$, 0,7 % MgO , 2,0 % C, Rest $CaCl_2$ und $NaCl$. Von dem im Oxychlorid eingetragenen $MgCl_2$ sind also 55 % unter HCl-Bildung zersetzt worden. Da zur Chlorierung noch 60 kg Cl_2 je 100 kg $MgCl_2$ verbraucht worden sind, dürfte in dem Kreislauf: Elektrolyse - Chlorierung ein kleiner Chlorüberschuss auftreten.

Das Ergebnis beider Versuche, für welche allerdings wieder ein Ofen mit Mittelelektrode verwendet worden war, lässt sich dahin zusammenfassen, dass der Chlorierer sehr gleichmässig beschickt und in der Reaktionszone in ziemlich engen Grenzen eine optimale Temperatur aufrecht erhalten werden muss, wenn die Verarbeitung des Oxychlorides erfolgreich verlaufen soll.

Um zu entscheiden, ob sich diese Bedingungen in einem den Betriebsöfen entsprechenden Chlorierer mit seitlich durch den Ofenmantel eingeführten Elektroden erfüllen lassen, wurde ein weiterer Versuch mit etwa 20 t Oxychlorid ähnlicher Zusammensetzung aber um etwa 1 % verringertem Gehalt an Kohlenstoff durchgeführt. Als Chlorierer dient dabei ein Ofen von 1,0 m l.0- und 4,8 m l. Höhe, dessen Rieselschicht anfangs 1,90 m hoch aus normalen Kohlekörpern des Betriebes von 90 mm Ø und 90 mm Höhe bestand. Der Heizstrom wurde der Rieselschicht wie beim Betriebschlorierer durch 6 seitlich durch den Ofenmantel eingeführte Kohlen-Elektroden von 240 mm Ø zugeleitet. Die Elektroden waren in zwei 1,50 m übereinander liegenden Ebenen so angeordnet, dass die Mittellinien der oberen Elektroden um 60° gegen die der unteren Elektroden versetzt waren. Geheizt wurde, wie im Betriebschlorierer, mit Drehstrom. Das Material wurde etwa 1 m hoch auf die vorgeheizte Rieselschicht gebracht und mit wenig Chlor behandelt. Im Verlauf von 8 Stunden ist die Chlorbelastung auf 300 kg-Tag gesteigert worden. Das Material nahm das Chlor restlos auf und schmolz sehr leicht ab. In der Reaktionszone wurden 750° gemessen. Die Abstiche waren jedoch kohlegattig und zeigten nach dem Erstarren deutlich erkennbar 3 Schichten. In der untersten der 3 Schichten wurde ein Gehalt an MgO von 4,7 %, in der mittleren, besser kristallisierten Schicht 1,8 % MgO und in der oberen, schaumigen Schicht 4,6 % MgO gefunden. Der C-Gehalt betrug noch 0,8 %. Das abgestochene Chlorid war für die Elektrolyse unbrauchbar. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen.

In der Annahme, dass die Reaktionszone zur vollständigen Chlorierung nichtheiss genug gewesen ist, wurde ein weiterer Versuch

mit höherem Heizstrom durchgeführt, der aber sehr schnell wieder abgebrochen werden musste, weil sich ein hoher Druck im Ofen ausbildete, der eine weitere Chlorzufuhr verhinderte. Als Höchsttemperatur sind in der Reaktionszone 800°C gemessen worden. Beim Abräumen des Chlorierers wurde festgestellt, dass die ganze auf der Rieselschicht liegende Masse zu einer zähnen Paste aufgeschmolzen war. Auch durch Erhöhung der Rieselschicht um 50 cm liess sich ein für die Elektrolyse brauchbares MgCl₂ nicht erzeugen. Erst als zusätzlich eine senkrechte Mittelkohle zum Aufheizen einer aus Kohlekörpern von 50 mm ø aufgebauten Rieselschicht mitbenutzt wurde, welche das eingetragene Material vorwärmte, konnten etwas reinere Abstiche erhalten werden. Gleichzeitig war dabei die Chlorbelastung auf etwa ein Drittel der normalen herabgesetzt worden.

Um festzustellen, wodurch der unbefriedigende Verlauf der Chlorierung des französischen Oxychlorids zurückzuführen ist, wurde im Kleinversuch (Porzellanrohr von 50 mm 1.0) eine Probe dieses Materials und vergleichsweise ein in Bitterfeld hergestelltes Oxychlorid sehr ähnlicher analytischer Zusammensetzung untersucht (53). In dem Bitterfelder Material war lediglich ein Drittel oder die Hälfte der im französischen Oxychlorid enthaltenen Holzkohle durch ~~den~~ Torf ersetzt. Die Rieselschicht hat in beiden Fällen 30 cm Höhe, die Material-Schichthöhe beträgt ebenfalls 30 cm. Die Heizung dieses Ofens erfolgt durch eine auf das Rohr aufgebrachte Wickelung von Chrom-Nickel-Draht, sodass dem Material jede Temperatur aufgezwungen werden kann. Die Temperatur wird in der Rieselschicht an 2, im Material an 4 verschiedenen hoch liegenden Stellen laufend kontrolliert. Die Chlorierung ist bei den einzelnen Versuchen so gewählt worden, dass im Abgas kein Chlor auftrat. Die nicht chlorierten Reste wurden ebenso wie das Abgas analytisch überwacht.

In keinem der vier mit französischem Material durchgeföhrten Versuche von 4,5 bis 7 Stunden Dauer mit wechselnder Chlorbelastung konnte ein MgO-freies Chlorid abgestochen werden. Neben 2,1 bis 7,2 % MgO enthielten die Abstiche 0,02 bis 0,0 % H₂S in Form von Schwefeleisen. Die maximale Leistung bezogen auf den Ofenquerschnitt erreicht mit dem Oxychlorid nur etwa 60 % der mit Formlingen erhaltenen. Etwa 25 % des eingesetzten ~~max~~ Gesamtchlors gehen als HCl verloren.

Das bei diesen Versuchen erhaltene Chlorid wurde nochmals unter Zusatz von Chlor im Ofen abgeschmolzen. Durch diese Operation gelang es, das MgO praktisch und das Schwefeleisen vollständig aufzuklorieren.

Während das französische Oxychlorid in einem sehr engen Temperaturbereich dicht über dem Schmelzpunkt des MgCl₂ langsam chloriert werden muss, werden bei der Verarbeitung des mit Torfzusatz in Bitterfeld hergestellten Materials 100 bis 150° höhere Temperaturen in der Reaktionszone festgestellt. Die maximale Leistung beträgt durchschnittlich etwa 50 % der mit Formlingen erreichten. Die Abstiche sind nach dem Auffinden der günstigsten Bedingungen während der beiden letzten Versuche frei von MgO. H₂S ist in keinem Falle gefunden worden. Etwa 30% des eingesetzten Chlors sind als HCl verloren worden.

Zur Erklärung der Unterschiede der beiden chemisch ausserordentlich ähnlichen Produkte wird angenommen, dass ein aus Torfkohlenstoff von faseriger Struktur gemeinsam mit SiO₂ gebildetes schwamm-

artiges Skelett die Rohstoffe bis zur vollständigen Chlorierung und damit bis zur geringsten Viskosität festhält, sodass bereits fast oxydfreies MgCl₂ auf die Rieselschicht abtropft.

Um den Vorgang der Chlorierung genau kennen zu lernen, ist es notwendig, in den verschiedenen Zonen des Ofens Temperaturmessungen auszuführen, möglichst ohne Einsatz wertvoller Thermoelemente aus Edelmetall (Pt - Pt/Rh), welche bei der geringsten Undichtigkeit des Schutzrohres mehr oder weniger vollständig wegchloriert werden. Mit der Frage, für Messungen in einem Betriebschlörizer mit einer Beschickungshöhe bis zu etwa 4,5 m Thermoelemente aus Platin durch solche aus Ni - Ni/Cr bei gleicher Messgenauigkeit zu ersetzen und für diese Elemente gleichzeitig Schutzrohre herzustellen, welche den Beanspruchungen in technischen Chlorierern möglichst lange widerstehen, beschäftigt sich die Arbeit (64). Gasgeschweißte Ni - Ni/Cr Thermoelemente vertragen Temperaturen über 900° schlecht, weil dann die Drähte an der Lötstelle leicht brüchig werden. Im Betriebschlörizer ist aber mit Temperaturen bis zu 1200°C zu rechnen. Weiter weichen Ni - Ni/Cr Elemente mit gasgeschweißter Lötstelle nicht unbeträchtlich von der Anzeige des Platinelementes ab. Diese Nachteile lassen sich vermeiden, wenn die Lötstelle elektrisch geschweißt wird. Die Anzeigen solcher Nickel Elemente stimmen praktisch (Fehler maximal ± 1%) auch bei höheren Temperaturen mit denen von Platin - Elementen überein. Weiter wird durch die elektrisch hergestellte Lötstelle ein Messbereich bis zu 1300° und eine etwa zehnfache Lebensdauer erreicht. Zur Herstellung von Schutzrohren, welche den im Chlorierer vorhandenen aggressiven Gasen und den auftretenden Temperaturen widerstehen, gleichzeitig mechanisch fester sind als Rohre aus keramischen Massen und in jeder Länge angefertigt werden können, wird ein Stahlpanzerrühr (wie zu elektrischen Installationen verwendet) von geeigneter Länge mit vier ,je um 90° auf dem Umfang versetzten , in Richtung der Rohrachse verlaufenden Flacheisen von etwa 20 x 1,5 mm versehen. Die Bandeisen werden in Abständen von je etwa 50 cm durch elektrisches Schweißen an dem Rohr angeheftet. Auf dieses Gerüst von kreuzartigem Querschnitt wird in mehreren Lagen ein Gemisch aus

3 - 4 Gewichtsteilen Feldspatmehl ,
1 - 2 " Kaliwasserglas ,
etwa 1/2 " Schamottemehl ,
" 1/5 " Graphitmehl

aufgetragen. Jede Lage muss erst in 1 - 2 Tagen bei 20 bis 30° abbinden, bevor die nächste Lage aufgestrichen wird. Das Auftragen wird so lange fortgesetzt, bis auch die äussersten Eisanteile von einer 4 - 5 mm starken Schicht des Kittes bedeckt sind. Das fertige Rohr wird noch einige Tage bei etwa 50°C getrocknet und kann dann benutzt werden. Da die Schutzrohre für Messungen in einem kontinuierlich arbeitenden Prozess verwendet werden sollen, sind kurzzeitige Temperaturschwankungen nicht zu erwarten, sodass eine langsame Anpassung an die zu messende Temperatur keinen Nachteil bedeutet. Durch das eingebaute Metall dürfte der Wärmeausgleich sogar schneller erfolgen, als bei rein keramischen Werkstoffen. Die Schutzrohre sind bis zu Temperaturen von 1200°C verwendbar und haben mehrere Wochen den Beanspruchungen im Betriebschlörizer standgehalten.

In einer umfangreichen Arbeit (65) wird über Versuche in halbtechnischem Massstab zur Gewinnung von wasserfreiem Magnesium -

chlorid aus Oxychlorid-Granulaten und Formlingen berichtet. Bei der Diskussion der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass im Jahre 1935 als die Versuche durchgeführt worden sind, die im Schema Seite 26 zusammengefassten Kenntnisse über den Aufbau der Magnesiumoxychloride noch nicht vorhanden waren.

Die Versuchswürde in einem Chlorierer von 1 m l.O und einer l. Höhe von 4,80 m durchgeführt. Zur Zuführung des Heizstromes für die Rieselschicht war der Chlorierer mit 6 durch den Ofenmantel eingeführten Kohlenelektroden von 240 mm Ø versehen(vgl.S. 58). Die Rieselschicht hatte wieder eine Höhe von 1,90-1,92 m, sodass als maximale Höhe der Beschickung 2,25 m möglich ist, wenn darüber noch ein Raum von 55-60 cm frei bleiben soll. Die Rieselschicht wird im Mittel mit 200 kW geheizt. Dieser Wert schwankt allerdings in weiten Grenzen, weil der Versuchschlorierer parallel zu einem Betriebsofen geschaltet war und nicht für sich reguliert werden konnte. Am Versuchsofen wurde deshalb die Belastung der einzelnen Kohlenelektroden in Amp. stündlich abgelesen und notiert.

Mit einer Ringwaage, die täglich geeicht und auf die Richtigkeit ihrer Anzeige nachgeprüft wurde, erfolgte eine laufende Registrierung der Menge des eingesetzten Gaschlors. Parallel dazu konnte die Chlorbelastung an einem Differentialmanometer abgelesen werden, der Eintrag, die erhaltenen Abstände und der nach jedem Versuch anfallene Rückstand sind gewogen und analytisch untersucht worden. Die Temperaturverteilung im Ofen ist an sechs bis sieben Meßstellen (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 cm über der Rieselschicht) laufend registriert und die Zusammensetzung der Abgase ständig durch Gasanalysen ermittelt worden.

Insgesamt wurden 13 Chlorierungsversuche von etwa 5 bis über 15 Tage Dauer in der Hauptsache mit Oxychlorid-Granulaten von 15 - 45 mm Ø (vgl. Seite 49) gemacht worden. Die Granulate waren unter Verwendung verschiedener Magnesit-Sorten hergestellt worden und zwar: Gebrannter Schlesischer Magnesit (Zobtenberg), gebrannter Zillerthaler Magnesit (Mayrhofen, Tirol) und Bittererde von Teutschenthal. Der Reduktionskohlenstoff wurde in Form von Mischungen aus Torf mit gemahlenen Braunkohlenbriketts oder aus Sägemehl mit Braunkohle zugegeben. Der Gesamtkohlenstoff in verkokstem Zustand wurde dabei zu einem Drittel aus Torf oder Sägemehl und zu zwei Dritteln aus dem Brikettmehl geliefert. Die Verkokung erfolgte teilweise in einem Plattenbandofen, teilweise in einer Drehtrommel mit Innenheizung. Zum Vergleich mit diesen verschieden hergestellten und verkokten Granulaten sind normale Betriebsformlinge chloriert worden, welche mit Rohmagnesit und gebranntem Magnesit, bzw. Rohmagnesit und Bittererde hergestellt worden waren. Das Ergebnis der Versuche, für welche der Originalbericht ein umfangreiches Zahlenmaterial mitteilt, lässt sich unter Berücksichtigung der damaligen Kenntnisse über Magnesiumoxychloride folgendermaßen zusammenfassen:

1. Durch Chlorierung von Magnesiumoxychlorid geeigneter Zusammensetzung als Granulat, wie auch als Formlinge lässt sich ein für die Elektrolyse brauchbares, wasserfreies Magnesiumchlorid herstellen.
2. Die Zusammensetzung der benutzten Oxychlorid-Granulate bewegte sich etwa zwischen folgenden Werten:

MgCl	37 - 50 %,	Mittel	40,7 %
MgO ₂	32 - 21 %,	"	26,1 %
H ₂ O	13 - 18 %,	"	15,3 %
C	6 - 9 %,	"	7,4 %
CaO	1 - 2 %,	"	1,6 %
SiO ₂	0,5 - 2 %,	"	1,3 %
R ₂ O ₃	0,5 - 1 %,	"	0,7 %
SO ₄	3 - 4 %,	"	3,9 %

Das Verhältnis $MgCl_2 : MgO$ liegt im Mittel bei 2,0.
 Das Verhältnis Gesamt- $MgO : C$ liegt zwischen 3 und 4.
 3. In der Reaktionszone des Chlorierers muß, um MgO -freies
 $MgCl_2$ zu erhalten, eine Temperatur von mindestens
 $1000^{\circ}C$ herrschen. Bei einer Maximaltemperatur in der
 Reaktionszone von
 $700 - 800^{\circ}C$ sind als Abstich 4,2% MgO
 $800 - 900$ " " " " " 1,8% "
 $900 - 1000$ " " " " " 1,1% "
 $1000 - 1200$ " " " " " 0,1% "

gefunden worden.

4. Im Gegensatz zu im Betrieb gemachten Beobachtungen konnte ein Einfluß der Verschiedenen Herkunft des MgO in Bezug auf den Verlauf der Chlorierung nicht festgestellt werden, während sich beim Granulations-Vorgang große Unterschiede ergaben.
5. Eine ausschlaggebende Rolle spielt dagegen die Herkunft des Reaktionskohlenstoffes. Nur wenn neben Braunkohle bei der Herstellung der Mischungen Torf oder Sägemehl verwendet worden war, wurde praktisch MgO -freies Chlorid erhalten. Zur Erklärung wird die für Bericht (63) skizzierte Hypothese wiederholt.
6. Im normalen Betrieb werden mit karbonathaltigen Formlingen Leistungen von 2 bis 2,5 t Abstich je qm Ofenquerschnitt und Tag erreicht. Bei relativ konstanter Zusammensetzung der Oxychlorid-Formkörper wird die untere Grenze von 2 t pro qm und Tag erreicht, wahrscheinlich überschritten werden.
7. Während bei der Chlorierung von karbonathaltigen Betriebsformlingen im Versuchsofen für 100 kg $MgCl_2$: 97,5 kg Chlor gebraucht wurden, ist die entsprechende Zahl für Oxychlorid : 75 kg Chlor. Es werden also 80 % des für die Betriebsformlinge erforderlichen Gaschlors bei Verwendung von Oxychlorid eingespart.
8. Die Ausbeute an eingesetztem MgO , welche für Betriebsformlinge zu 90 % ermittelt wurde, beträgt für Oxychlorid unter gleichen Bedingungen 95 %.
9. Während bei Einsatz von Betriebsformlingen Abgastemperaturen von etwa $400^{\circ}C$ gemessen werden, beträgt die Abgastemperatur bei Verwendung von Oxychlorid etwa $150^{\circ}C$. Da gleichzeitig das Abgasvolumen für je 100 kg eingesetztes Gesamtechlor (Gas- und Chlorwasserstoff) beim Karbonatformling 140 cbm, beim Oxychlorid-Formkörper 80 cbm beträgt, ergibt sich unter Berücksichtigung der Abgastemperaturen ein Verhältnis der Gasmengen von etwa 3 : 1.
10. Zur Verwertung der in etwa 2 1/2-fache r Menge anfallenden HCl wird vorgeschlagen, sie in ähnlicher Weise zu kondensieren, wie es mit durch Überleiten eines Chlor-Wasser dampf-gemisches über glühenden Koks hergestellter HCl erfolgt, oder aber zur Neutralisation der Säure Dolomit zu benutzen und die erhaltene Chloridlösung mit Chlormagnesiumlauge zusammen zur Herstellung von Bittererde zu benutzen.
11. Es wird errechnet, daß sich durch den Einsatz von Magnesiumoxychlorid als Hauptrohstoff gegenüber den aus Bittererde in Aken hergestellten Betriebsformlingen

eine Erhöhung des Gestehungspreises für das erzeugte Magnesium um etwa 10 % ergibt. Deshalb wird vorgeschlagen, die Magnesiumfabriken der I.G. Farbenindustrie A.G. auf die Verwendung des neuen Rohstoffes umzustellen.

In die Zusammenhänge zwischen dem Verhältnis von $MgCl_2 : MgO$ im Oxychlorid=Formling oder Granulat und den Gang des Chlorierers bei gegebener Heizenergie für die Kieselschicht bringt der Bericht (66) einen interessanten Einblick. Im Anschluß an die Versuche im Chlorierer von 1,0m³ (Chlorierer Nr. 0), zu die soeben beschrieben worden sind und befriedigende Ergebnisse für den Einsatz von Magnesiumoxychlorid erbracht hatten, wurden insgesamt rund 110 t Oxychlorid=granulate, welche etwa zu zwei Dritteln in einem Plattenbandofen und zu einem Drittel in einem Plattenband- mit nachgeschaltetem Drehrohrofen verkocht worden waren, in einem Betriebschlorierer von 2,36 m lichtem Durchmesser (Chlorierer Nr. II, Bitterfeld) auf wasserfreies $MgCl_2$ verarbeitet. Während der Gesamtaufzeit des Versuchs von 18 Tagen zeichnen sich im Ofengang scharf zwei Perioden von je 6 Tagen ab. Die beiden Perioden unterscheiden sich durch den Gaschlorverbrauch je 100 kg Abstich (81,1 kg gegen 62,7), durch den MgO-Gehalt in den Abstichen (0,23 gegen 0,11 % MgO), im HCl-Gehalt im Abgas (468 gen 178 kg Chlor im Mittel je Tag), sodas der Chlorverlust in Prozenten vom Gesamchloreinsatz im Durchschnitt 34,5% gegen 15,1 % beträgt. Sucht man den Grund für diesen unterschiedlichen Chlorierungsverlauf, so findet man, daß die Zusammensetzung der in den beiden Perioden eingetragenen Granulate im Wasser gehalt und im Verhältnis $MgCl_2 : MgO$ voneinander abweicht. Die Granulate bestehen im Mittel jeder Periode aus:

% $MgCl_2$	% MgO	$MgCl_2 : MgO$	% H_2O	% C	$MgO : C$
Schlechter Ofengang: 43,7	24,2	1,81	17,7	6,9	3,99
Guter Ofengang: 44,7	29,6	1,51	11,8	7,3	4,11

Für Granulate mit solchen Unterschieden in der Zusammensetzung konnten aber in den voraufgegangenen Versuchen im Chlorierer 0 keine derartig ausgeprägten Zeichen im Ofengang festgestellt werden, wie bei der Chlorierung im Ofen II. Die Erklärung gibt ein Vergleich der je cbm Ofenraum maximal zuzuführenden Heizenergie:

Lichter Ofen-Ø:	KW/cbm Ofenraum:	Verhältniszahl:
1,00 m	100	1/1
2,36 "	26	1/4
2,86 "	19	1/5
3,06	15	1/7

Während sich im Ofen 0 durch die zugeführte elektrische Energie ein Mangel des Einsatzgutes an "thermodynamischer Kapazität" d.h. eine zu geringe durch den Chlorierungsvorgang des MgO freiwerdende Wärmemenge, ausgleichen läßt, ist ein Ausgleich mit wachsendem Ofendurchmesser immer weniger möglich. Die Chlorierer sind von vornherein für die kontinuierliche Durchführung eines exothermen Vorganges gebaut. Als obere Grenze für den Einsatz von Oxychlorid in die größten Öfen wird ein Faktor $MgCl_2 : MgO = 1,5$ und ein Wasser gehalt von 15 % angesehen. Es wird auf die Wichtigkeit hingewiesen,

den Ofengang durch eine Registrierung der Temperaturverteilung laufend zu überwachen.

Ein Bericht aus neuerer Zeit (67) beschäftigt sich mit dem Einfluß verschiedener Herstellungsbedingungen des zur Oxychloriderzeugung benutzten gebrannten Dolomits, des $Mg(OH)_2$, der Bittererde und des Roh- und Trockenoxychlorides auf die Chlorierbarkeit des Fertigproduktes. Als Maß für die Chlorierbarkeit wird eine "Testzahl" benutzt, welche als Quotient aus der Chlorausbeute (in Prozenten des eingesetzten Chlors) und der in Chlorid umgesetzten Menge des MgO (in Prozenten des eingesetzten MgO) errechnet wird. Die Bestimmung dieser beiden Prozentzahlen erfolgt in einer Laboratoriums-Chlorierung. Für diese werden aus einer Probe getrockneten OxyChlorids in Mischung mit Braunkohlenstaub durch Trockenpressung Tabletten hergestellt, welche zerbrochen und zwischen Sieben von 5 mm und 3 mm Maschenweite abgesiebt werden. 100 g einer Körnung feiner als 5 mm und größer als 3 mm werden in einem auf konstante Temperatur geheizten Porzellanrohr mit einer Chlormenge von 25 l-Std. so lange behendelt, bis Chlor im Abgas auftritt. Aus Analysen des Eintags, des chlorierten Produktes und der Abgase wird der Anteil an gebundenem Gaschlor, an als HCl verlorenem Gaschlor und an aus freiem MgO entstandem $MgCl_2$ berechnet. Für die so erhaltene "Testzahl" ist bisher noch kein Abweichen von dem Gleichlauf mit dem Gang der Betriebschlorierer beobachtet worden. Als Beispiele für "Testzahlen" werden für die Chlorierung von Rohmagnesit etwa 32, von gebranntem Magnesit 55 - 72, von Oxychloriden 66 - 86 angegeben.

Zur Trocknung von Rohoxychlorid wird festgestellt, daß ein zu scharfes Trocknen die Chlorierbarkeit verschlechtert, daß ein schonend getrocknetes Oxychlorid beim Wiedoranfeuchten bis auf einen Gehalt von 12,5 % Wasser seine Reaktionsfähigkeit behält, das dagegen eine Lagerung von heißem Oxychlorid die Chlorierbarkeit herabsetzt. Bei der Umsetzung von fein- bzw. grobkörniger Bittererde mit Festlauge unter direkter oder indirekter Heizung wurde ein Einfluß auf die Chlorierbarkeit nicht beobachtet. Wird Rohoxychlorid wie bei der Formlingsherstellung mit Torf und Kohle gemischt und mit Chlormagnesiumlauge wechselnder Dichte und Temperatur angefeuchtet und darauf sofort oder nach einer Lagerung bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, so läßt sich keine Wirkung auf die Chlorierbarkeit feststellen. Der Glühverlust der zur oxychloridherstellung benutzten Bittererde hat, solange er etwa 6 % nicht unterschreitet, keinen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des Oxychlorides. Die Glühverluste verschiedener Korngrößen einer ungemahlenen Betriebsprobe sind verschieden, sodaß sich aus der Gleichheit des Glühverlustes verschiedener Betriebsproben kein Schluß auf ihre Eigenschaften ziehen läßt.

Nach der ersten Filtration des durch Umsetzung von gebranntem Dolomit mit Chlormagnesiumlauge erhaltenen $Mg(OH)_2$ erfolgt ein Anmaischen mit wasser zum Herauslösen der noch im $Mg(OH)_2$ enthaltenen Salze. Erfolgt dieses Anmaischen bei Temperaturen von 75 - 85°C unter Rühren während 1/2 bis 1 1/2 Stunden, so tritt ein "Altern" des $Mg(OH)_2$ ein, das für die Reaktionsfähigkeit des mit solchem "gealterten" $Mg(OH)_2$ hergestellten Oxychlorids von Vorteil ist. Allerdings wird ein an sich schon gut chlorierendes Oxychlorid durch das "Altern" des Hydroxyds nicht verbessert.

- 65 -

Die Vorgeschichte von Dolomit und Kalk (Brenngrad usw.) hat Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit der erzeugten Bittererde und des Oxychlorids. Für die Chlorierbarkeit des Oxychlorids ist es vorteilhaft den Dolomit bei höheren Temperaturen des CaCl_2 -haltigen (bis zu 38 g/l) Wassers zum Löschen einzutragen. Der Gehalt des Wassers an CaCl_2 ist von untergeordnetem Einfluß. Es wird beobachtet, daß gute Filterbarkeit des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit guter Chlorierbarkeit des Oxychlorides parallel laufen. Stärkeres Brennen des Dolomits verursacht keine Verschlechterung der Chlorierbarkeit des mit ihm hergestellten Oxychlorids. Zusätze von Metallsalzen zu der eingedampften Chlormagnesiumlauge lassen keinen besonderen Einfluß auf die Chlorierbarkeit des mit ihr hergestellten Oxychlorids erkennen.

Über die Chlorierung von basischem Magnesiumkarbonat im halbtechnischen Maßstab berichtet die Arbeit (68). Aus in der Versuchsanlage Scharzfeld (vgl. Seite 39) hergestelltem basischen Magnesiumkarbonat folgender Durchschnitts-Zusammensetzung:

MgO	CaO	R_2O_3	CO_2	SO_3	SiO_2	H_2O
% 47,1	5,4	1,2	31,1	4,5	0,5	9,5

werden unter Zusatz von gemahlenen Braunkohlenbriketts Preßlinge erzeugt, deren Durchschnittszusammensetzung nachstehende Analyse zeigt (aus Tagesdurchschnitten der Eintragsanalysen berechnet):

MgO	C	CO_2	MgO:C	Porosität
Durchschnitt: 35,7 %	13,8 %	20,6 %	2,58	46,1 %
Minimalwert: 28,1 %	10,4 %	17,8 %	2,08	39,6 %
Maximalwert: 41,3 %	17,3 %	23,8 %	4,05	56,8 %

Die Formkörper waren auf einer neu aufgestellten großen Presse hergestellt worden und wiesen große Unterschiede im Mischungsverhältnis und in der Festigkeit auf, weil bei der Inbetriebnahme der Presse Dosierung und Druck häufig gewechselt worden waren.

Der H_2O -Gehalt der Preßlinge ist nicht bestimmt worden, weil die übliche Bestimmungsmethode mit CaCO_3 bei Karbonat versagt. Aus einem angenommenen mittleren Wassergehalt der verwendeten Betriebskohle von 18 % errechnet sich der Wassergehalt der Preßlinge zu 12,5 - 15 %.

Es wurde ein Chlorierer von 1,20 m lichtem Durchmesser und 4,30 m lichter Höhe benutzt. Die Rieselschicht hatte eine Höhe von 2,00 m, die Höhe der Beschickung betrug 1,20 m, sodaß im Ofen ein freier Raum von 1,10 m Höhe vorhanden war.

Während des Versuchs wurde bestimmt: Der Chlorverbrauch mit einer Ringwaage und parallelgelegtem Differentialmanometer (der Gesamtverbrauch konnte weiter durch Abwiegen der benutzten Fässer mit Flüssigchlor festgestellt werden), die Zusammensetzung des Eintrages, der Abstände, des Abgases und Abwassers. Weiter wurden die Temperaturen in verschiedenen Höhen der Beschickung und im Abgas gemessen (in der Beschickung in cm über der Rieselschicht: 0, 20, 40, 60, im Abgas 10 cm und 60 cm über der Beschickung).

Die Rieselschicht des Chlorierers wurde unter Aufschmelzen von entwässertem Carnallit auf 900° angeheizt, der Carnallit abgestochen und der Ofen nach Eintrag von 200 kg Preßlingen mit einer Tagesmenge von 0,5 t Chlor angefahren. Die Chlorbelastung wurde in der

- 66 -

üblichen Weise so gesteigert, daß nach 24 Stunden bei einer Schichthöhe der Beschickung von 1,10 m eine Chlormenge von 1,0 t/Tag erreicht war. Die Chlorbelastung wurde bei gleichzeitiger Erhöhung der Materialschicht auf 1,20 m am 3. Versuchstag auf 1,2 t/Tag und am 9. Versuchstag auf 1,5 t/Cl₂/Tag gesteigert.

Im Ofen war schon am 2. Tag eine scharf begrenzte Reaktionszone von 15 cm Höhe und einer Temperatur von 1100 bis 1200°C ausgebildet. Wie im Betrieb seit langem bekannt, bewirken selbst kurzzeitige Spitzen in der Chlorbelastung ein Auseinanderziehen der Reaktionszone. Solche Spitzen sind auch an zwei Tagen während des Versuchs aufgetreten und haben die Reaktionszone unter Verminderung der Temperatur auf 50 bis 60 cm Höhe auseinander gezogen. Durcharbeiten, Abdecken der Beschickung mit kalten Preßlingen und Zuführung von höherer Heizenergie zur obersten Zone der Rieselschicht führten auch beim Versuch zu einer Erniedrigung der Reaktionszone auf den Normalwert von 15 - 20 cm; ein Durchbrennen der Beschickung trat also nicht ein. In der Reaktionszone wird das eingeleitete Chlor bei gutem Ofengang vollständig absorbiert. Über dieser Zone fällt die Temperatur steil ab und hat 20 cm höher Werte zwischen 300° und 400°, sodaß auch unmittelbar über der Reaktionszone erst die Abgabe von H₂O und von CO₂ aus der Beschickung erfolgt und die Preßlinge bis in diese Zone nicht zerfallen.

Am 18. Versuchstag brannte die Beschickung durch. Die Abgas-temperatur stieg auf 600°C, die Chlorierung erfolgte nur am Ofenmantel mit normaler Temperatur, während die Beschickung in der Mitte des Ofens nicht reagierte und die Temperatur auf der Rieselschicht auf 650°C gefallen war. Es wurde versucht, den Ofen bis zum 21. Tag abzuchlorieren, am 22. Tag wurde er abgeräumt. Beim Abräumen zeigte sich, daß am Ofenmantel die Hälfte der Beschickung als zusammenge-schmolzenes, weitgehend aufchloriertes, kohlehaltiges Material fest-saß, während sich die andere Hälfte in der Mitte des Chlorierers als lockerer, anchlorierter Preßlings-Staub vorfand. Der Grund für diese Erscheinung lag in der Beschickung der letzten Tage, welche mechanisch wenig fest und stark kohlehaltig gewesen war. Durch sich ansam-melnden Staub war die Chlorierung in der Mitte des Ofens zum Stehen gekommen, während sie in der Mantelzone weitergelaufen war, das ge-bildete MgCl₂ aber von der stark überschüssigen Kohle festgehalten worden war, einen dicken Brei gebildet und dadurch den Druck im Ofen bis auf 250 mm Wassersäule gesteigert hatte. Gleichzeitig ist die Materialbewegung im Chlorierer unregelmäßig geworden, der sich immer weiter verkleinernde Reaktionsraum konnte das eingesetzte Chlor nicht mehr aufnehmen und es trat freies Chlor im Abgas auf.

Insgesamt wurde während des Versuches eingesetzt: 26 703 kg Preßlinge, 24 183 kg Chlor, damit wurden erhalten: 20 578 kg Abstich-e. Rechnet man den Versuch bis zum 18. Tage ab, berücksichtigt also die letzten Tage mit sehr schlechtem Chlorierergang nicht, so ergibt sich eine Chlorausbeute von 65 % und eine Ausbeute an MgO von 74 %. Diese im Vergleich zu den Laboratoriumsversuchen mit basischem Magnesiumkarbonat außerordentlich schlechten Ausbeute-Zahlen sind schwer verständlich. Etwa 7 % des Gesamteinsatzes an Cl₂ und MgO wur-den im Abwasser verloren. Dieser beträchtliche Verlust dürfte der ge-ringigen mechanischen Festigkeit der Preßlinge zuzuschreiben sein und sich bei Einsatz normaler Preßlinge auf einen Bruchteil vermindern. Der Cl₂-Verlust von 22,4 % durch HCl-Bildung muß sich ebenfalls durch gleichmäßige

Chlorbelastung ohne Spitzen und evtl. größere Beschickungshöhe bedeutend erniedrigen lassen.

In Laboratoriumsversuchen war beobachtet worden, daß sich Oxychlorid mit einem Zusatz von basischem Karbonat mit besseren Ausbeuten chlorieren läßt, als das reine Oxychlorid. Zwei größere Chlorierungsversuche in dem gleichen Chlorierer, wie bei dem vorhergehenden Bericht beschrieben, sind einmal in 20 Tagen mit Preßlingen aus Oxychlorid und Kohle und zweitens in 21 Tagen unter Zusatz von basischem Karbonat (15 % bezogen auf das Gewicht des Oxychlorids) zur Preßlingsmischung durchgeführt worden (69), um die beim Laboratoriumsversuch gemachte Beobachtung nachzuprüfen. Zum Einsatz gelangten Preßlinge der nachstehenden Durchschnittszusammensetzungen:

	% MgCl ₂	% MgCO ₃	% Froies MgO	% Gesamt MgO	% C	% H ₂ O	% MgCl ₂	% MgO	% Porosität Mgu
Versuch 1:	32,5	—	29,4	43,2	7,3	18,0	1,10	—	29,0
Versuch 2:	30,2	6,5	30,7	43,6	8,3	16,7	0,99	—	31,9

Zum Versuch mit reinen Oxychlorid-Kohle-Preßlingen wurde der Chlorierer in der üblichen Weise angefahren. Während des ganzen Versuchs blieb eine gewisse Unregelmäßigkeit der Chlorierungszone bestehen. Die Chlorierung erfolgte verstärkt am Ofenmantel, während die Ofenmitte erst am 3. Tag von der Reaktion erfaßt wurde. Es bildete sich dort eine Zone von 20 cm Höhe aus, welche nach dem Mantel zu immer höher wurde. Die Beschickung brannte in der Randzone an einzelnen Stellen häufiger durch und trotz der geringen Belastung mit 0,5 - 0,6 to Cl₂ pro Tag enthielten die Abgase fast ständig freies Chlor. Erst am 10. Tage konnte die Chlorbelastung langsam gesteigert werden, ohne daß starke Chlormengen im Abgas auftraten, und sie erreichte am 15. Tag den Betrag von 1 to pro Tag. Als Folge der höheren Chlorbelastung zog sich die Reaktionszone über den ganzen Ofenquerschnitt auf 70 bis 80 cm Höhe auseinander. Chlorausbeute und Preßlingsdurchsatz nahmen stark ab, sodaß der Ofen 6 Tage nach Erhöhung der Chlorbelastung auf eine to pro Tag abgräumt werden mußte. In der Reaktionszone sind regelmäßig Temperaturen von 1000 - 1100 °C gemessen worden; der statische Druck im Chlorierer war sehr gering und stieg erst gegen Ende des Versuchs auf etwa 200 mm Wassersäule an. In den Versuchstagen wurden insgesamt eingebracht: 15964 kg Preßlinge. Mit einem Gesamt-einsatz von 16110 kg Gaschlor wurden 15650 kg Abstiche erhalten. Von dem eingesetzten Gaschlor wurden 72 % in den Abstichen wiedergefunden. Außer dem im Preßling eingebrachten Chloridchlor sind also noch 28 % des eingesetzten Gaschlors in der Hauptsache als HCl verloren gegangen. (Anmerkung des Referenten: Der Verbrauch von 103 kg Cl₂ für 100 kg Abstich ist für Oxychlorid außerordentlich hoch, sodaß der durchgeführte Versuch kaum als Normalchlorierung gelten kann. Mir scheint, als wäre in dem Ofen die Rieselschicht zu hoch und die dem Ofendurchmesser gleiche maximale Schichthöhe des Materials (1,20 m) zu klein gewesen).

Die Chlorierung der mit Zusatz von basischem Karbonat hergestellten Preßlinge zeigte einen viel gleichmäßigeren Verlauf. Schon am 2. Tag war eine über den ganzen Ofenquerschnitt gleichhohe Reaktionszone ausgebildet, und die Belastung konnte ohne Störungen auf 1,0 bis

1,2 to Cl₂/Tag gesteigert werden. Die Reaktionszone blieb scharf ab gesetzt 20 - 30 cm hoch und hatte eine Temperatur von 1100°. Am 14. Versuchstag wurde die Belastung auf 1,5 to Cl₂/Tag erhöht, wobei das Abgas chlorfrei blieb, aber die Chlorausbeute stark zurückging. Die Reaktionszone war durch die starke Chlorbelastung auf eine Höhe von 60 - 70 cm auseinandergezogen worden und verminderte sich auch nicht als die Belastung zurückgenommen wurde. Die Beschickung zeigte vielmehr immer stärker eine Neigung zum Durchbrennen, sodaß der Chlorierer nach 20 Versuchstagen abgeräumt werden mußte. Insgesamt sind aus 24100 kg Preßlingen unter Einsatz von 23266 kg Gaschlor 23930 kg Abstiche erhalten worden.

Die Chlorausbeute ist durch den Zusatz von basischem Karbonat zum Oxychlorid auf 76,6 % vom eingesetzten Gaschlor gestiegen, wobei zu beachten ist, daß die Chlorbelastung um rund 45 % gegenüber der bei Preßlingen ohne Karbonatzusatz möglichen gesteigert werden konnte (1105 kg Cl₂/Tag gegen 765 kg Cl₂/Tag). Die Verluste durch Bildung von HCl waren trotz unterschiedlicher Belastung in beiden Versuchen gleich; der Verlust an MgO ist bei Einsatz der Karbonathaltigen Preßlinge auf den doppelten Wert gestiegen, der bei Verwendung von karbonatfreiem Material gefunden worden ist. Der Grund für diese Erscheinung dürfte eine trotz des relativ geringen Karbonatzusatzes erhöhte Staubbildung sein.

In Laboratoriumsversuchen wurden noch folgende Möglichkeiten für einen Zusatz von basischem Karbonat erprobt: beim Verschicken von MgO-haltigem Material kann es von Vorteil sein, nicht basisches Karbonat, sondern daraus durch Kalzinieren gewonnenes MgO zu transportieren. Es ist dann interessant, ob und durch welche Mengen basischen Karbonats sich das Karbonat hergestellte MgO aktivieren läßt weiter interessierte es festzustellen, ob ein Zusatz von basischem Karbonat zu mineralischem Kohlmagnesit ebenfalls Vorteile bei der Chlorierung bringt (70). Aus basischem Karbonat von der Versuchsanlage Scharzfeld wurde MgO unter verschiedenen Bedingungen (400°C während 9 Stunden, 520°C während 1,5 bzw. 2 Stunden) hergestellt. weil ein genügend großer Ofen zur Kalzinierung nicht zur Verfügung stand, mußte in mehreren Teilmengen kalziniert werden, wodurch das MgO nicht ganz gleichmäßig ausfiel und nach 8 - 12 % Gliihverlust hatte. Die durch Kalzinieren bei verschiedener Temperatur und Zeit gewonnenen MgO-Präparate wurden ohne Karbonat-Zusatz zu Preßlingen verarbeitet, ebenso wie Mischungen eines bei 520° gewonnenen MgO mit steigenden Mengen eines Zusatzes von basischem Magnesiumkarbonat. Bei diesen Mischungen verhielt sich die Menge des im kalzinierten Material vorhandenen MgO zu der im basischen Karbonat enthaltenen MgO wie 1 : 1, bzw. 5 : 1 und wie 10 : 1. Zum Vergleich wurde das Karbonat von Scharzfeld unvermischt chloriert. Die Mischungen ließen sich nach Zusatz des erforderlichen Reduktionskohlenstoffs in Form von Braunkohlenstaub nicht wie üblich auf einer kleinen Kniehebelpresse herstellen, sondern mußten, um die notwendige mechanische Festigkeit zu haben, auf einer Drehtischpresse als größere Briketts mit 115 ati angefertigt und anschließend in haselnussgroße Stücke zerkleinert werden. Trotz des hohen Pressdrucks hatten die Stücke über 45 % bis maximal 64 % Porosität. Zur Chlorierung war erstmalig wegen Mangel an Widerstandsdraht ein Ofen mit Kryptolheizung verwendet worden, und es mußten erst einige Erfahrungen mit dieser Art der

Heizung gesammelt werden. Da beim ersten Versuch mit unvermischttem basischen Karbonat die Rieselschicht wahrscheinlich zu kalt war, wurden als Chlorausbeute nur 74,4 % gefunden, während der nächste Versuch mit einem Gemisch von MgO und basischem Karbonat im MgO-Verhältnis 1 : 1 eine Chlorausbeute von 80 % ergab. Für Preßlinge mit dem MgO-Verhältnis 5:1 wurde noch eine Chlorausbeute von 69,0 % gefunden, während die Preßlinge aus verschieden kalziniertem MgO und solche mit dem MgO-Verhältnis 10:1 Chlorausbeuten von 39 bis 66 % ergaben.

Auch die Versuche mit Preßlingen aus mineralischem Rohmagnesit (Zillerthal) mit basischem Karbonat erwiesen, daß sich Mischungen mit dem MgO-Verhältnis 1:1 mit einer Chlorausbeute von 74 % chlorieren lassen, allerdings wird der Chloriererberg etwas ungleichmäßig durch Brücken- und Staub-Bildung, welche leicht zu einer Steigerung des Drückes im Ofen führen. Bei noch kleineren Zusätzen von basischem Karbonat zum Rohmagnesit tritt diese Erscheinung in verstärktem Maße auf und die Chlorausbeute fällt beim MgO-Verhältnis von 3:1 auf etwa 61 %.

Aus den Aufzeichnungen des Magnesitbetriebes Bitterfeld untersucht die Arbeit (71) die Größe und Art der Chlorverluste, welche in den Jahren 1930 bis zum Juli 1934 bei der Chlorierung von Formlingen aus mineralischen MgO-haltigen Rohstoffen entstanden sind.

Chlorverluste können nur durch das Abgas der Chlorierung in Form eines Gehalts von Cl₂, HCl und verdampftem MgCl₂, FeCl₃, AlCl₃, SiCl₄ neben Chlorierungsprodukten organischer Substanz entstehen. Zur Untersuchung der Chlorverluste muß also die Menge der Abgase und ihr Gehalt an den verschiedenen Chlorträgern bekannt sein. Weil direkte Messungen des Abgasmengen mit Strömungsgeräten (Pitotrohr, etc.) wegen der schnellen Verschmutzung der Geräte durch im Gas mitgeführten Chloridstaub kaum Aussicht auf Erfolg haben, werden in der Arbeit die Abgasmengen für eine Laufzeit (vom Anfahren bis zum Abräumen, damals etwa 19 Tage) je eines Betriebschlorierers von 2,36 bzw. von 2,86 m lichtem Durchmesser berechnet. Als Grundlage für die Rechnungen dienen die Werte für den MgCO₃- und C-Gehalt der Formlingsanalysen, welche für eine Erzeugung von jeweils 8 Stunden, also dreimal täglich, durchgeführt worden sind. Weiter werden die in den zweistündlich genommenen Abgasproben gefundenen Gehalte an HCl, Cl₂, CO, CO₂ und O₂ benutzt. Für den Chlorierer von 2,36 m Ø errechnet sich für die 19-tägige Laufzeit eine Gesamtabgasmenge von 200900 cbm (b=760 mm Hg, t=20°C), also rund 10600 cbm/Tag. Die entsprechenden Zahlen für den Ofen von 2,86 m Ø wurden gefunden zu 264160 für ebenfalls 19 Tage, also rund 13900 cbm/Tag. Nach einer Diskussion der für die weitere Rechnung etwa möglichen Fehler werden folgende Chlorbilanzen aufgestellt:

Chlorierer- Durchmesser	Ausgebracht als MgCl ₂	Chlorverlust im Abgas also:				
		Cl ₂	HCl	MgCl ₂	AlCl ₃ +FeCl ₃	Rest

2,36 m	%	63,2	0,2	19,3	4,5	1,9	11,1 %
2,86 m	%	56,9	0,5	18,4	5,5	1,9	16,8 %

Der Gang des größeren Chlorierers war in der untersuchten Periode durch Einsatz von Formlingen mit wenig reaktionsfähigem gebrannten Magnesit schlecht. Für beide Chlorierertypen ergibt sich ein "Rest", welcher nicht aufgeklärt ist und 30, bzw. 39 % des Gesamtverlustes

- 70 -

ausmacht. Auf Grund der Beobachtung, daß sich bei schlechtem Chlorierergang am Auslauf des Chloriererabwassers Schaum bildet, welcher in den einzelnen Bläschen Chlor enthält, wird ausgeführt, daß die "Rest"-Verluste wahrscheinlich verursacht sind durch die Chlorierung organischer Substanzen, z.B. höhermolekularer Phenole, deren Chloriderivate durch Wasser unter Abspaltung von Chlor zerfallen. Unter "Rest" fallen auch noch die Chlorverluste im Abraum, welche auf 2 - 4 to Cl₂ je Ofengröße geschätzt werden. Für Chlorierer von 2,3 m³ sind vom Referenten im Jahre 1931 für den Abraum Gewichte von etwa 8000 kg mit einem durchschnittlichen Cl₂-Gehalt von etwa 36 % entsprechend einem Chlorverlust von rund 2,9 to festgestellt worden.

In der Arbeit werden die durchschnittlichen Chlorausbeuten der Bitterfelder Chlorierung bei Einsatz von Formlingen aus mineralischen, MgO-haltigen Rohstoffen für die Jahre 1930 bis 1933 berechnet zu:

	(7Monate Betrieb)	1931	1932	1933	(Sintermagnezit- versuche)
Chlorausbeute %		84,3	82,4	76,4	74,3

Die Chloriererabgase müssen zur Entfernung des in ihnen enthaltenen HCl stets sehr intensiv gewaschen werden. Durch das Waschen mit Wasser verlieren sie aber ihren charakteristischen, unangenehmen Geruch nicht und können nach dem Verlassen des Aamins in der Umgebung des Werkes zu Geruchsbelästigungen führen. Um ihnen den durchdringenden Geruch zu nehmen, sind Versuche unternommen worden, die Geruchsträger an aktiver Kohle zu absorbieren. Diese Versuche verliefen aber wenig befriedigend durch den Restgehalt der Gase an HCl, welches mit den Aschebeständteilen der A-Kohle unter Bildung hygrokopischer Chloride reagiert und bei dem hohen Feuchtigkeitsgehalt der gewaschenen Abgase zu einer schnellen Verstopfung der Filter führt. Weiterhin währen große Filterflächen zur vollständigen Absorption der Geruchsträger erforderlich gewesen, da eine Gasgeschwindigkeit von maximal 50/mm sec. = 3,00 m/min. möglich ist und große Schichthöhen der A-Kohle zu unzulässigem Druckabfall im Filter, besonders vor der Erschöpfung der Kohle, führen. Es wurde deshalb versucht, die Geruchsträger durch Verbrennen des Abgases zu zerstören. Die Zusammensetzung der Abgase vor dem Eintritt in den Aamin schwankt in etwa folgenden Grenzen:

	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	
Vol. %	6 - 24	8 - 28	6 - 15	75 - 30	Vol. %

In diesem Zustand brennt das Gas meistens nicht, sodaß es in eine brennende Generatorgasflamme als Zusatzluft eingeblasen werden muß. Um Explosionen auszuschließen, müssen Vorrichtungen angebracht werden, welche die Möglichkeit eines Zurückschlagens der Flamme in die Leitungen dann verhindern, wenn die Geschwindigkeit des Chloriererabgases oder des Generatorgases in der Brennerdüse geringer wird als die Zündgeschwindigkeit. Diese Vorrichtungen sind in Form von Tauchglocken an der Verbrennungskammer im Werk Aken und im Bitterfelder Betrieb angebracht worden. Zwei der Tauchglocken sind durch ein Kontaktmanometer so gesteuert, daß die eine das Chloriererabgas von

- 71 -

der Brennkammer absperrt und die andere gleichzeitig einen direkten Weg für das unverbrannte Gas zum Kamin freigibt, wenn der Druck des Abgases unter 150 mm Wassersäule sinkt. Eine dritte ebenfalls durch Kontaktmanometer gesteuerte Tauchglocke sperrt die Zufuhr des Generatorgases ab, wenn sein Druck geringer als 25 mm Wassersäule wird. Die drei Tauchglocken werden von einer gemeinsamen Welle gehoben, bzw. gesenkt, von Hand in ihre Arbeitsstellung gebracht und in dieser Stellung durch Elektromagnete festgehalten. In dieser Arbeitsstellung ist der Weg des Abgases und des Generatorgases zur Brennkammer freigegeben, der direkte Weg zum Kamin für das Chlorierergas gesperrt. Wird nun der für die hintereinander geschalteten Kontaktmanometer festgelegte Mindestdruck entweder für das Abgas oder für das Generatorgas unterschritten, so werden die Heizmagnetestromlos und die Glocken schalten so den Abgasweg und sperren das Generatorgas von den Brennern der Kammer ab. Die Brennkammer, welche wegen wechselnden Ansaugens von Falschluft zum Chloriererabgas für einen Durchsatz von 5000 Ncbm/Std. Abgas gebaut wurde (theoretisch entstehen etwa 400 cbm Std.), ist ein ausgemauerter, liegender Zylinder, in welchem ein Rost aus feuerfesten Steinen eingebaut ist, der, einmal rotglühend, die Verbrennung bei geeigneter Zusammensetzung des Abgases ohne Zusatz von Generatorgas aufrecht zu erhalten vermag. Die von der Nachverbrennung kommenden Abgase passieren vor ihrem Eintritt in den Kamin noch einen Waschturm, der vor allem den Zweck hat, die heißen Verbrennungsgase so weit abzukühlen, daß die Gummierung der Abgasleitungen und Ventilatoren vor dem Kamin nicht beschädigt wird.

Durch eine Nachverbrennung gelingt es, den unangenehmen Geruch der Chloriererabgase vollständig zu beseitigen. Da der Heizwert des in den Abgasen enthaltenen CO auf diese Weise nicht ausgenutzt, ja zusätzlich noch Generatorgas ohne Nutzeffekt verbrannt werden muß, ist dieser Weg nicht ganz befriedigend. Schon bei den Versuchen, welche zur Konstruktion der Verbrennungsanlage durchgeführt wurden, ist vorgeschlagen worden, entweder den im Chloriererabgas vorhandenen Heizwert durch Zuführung zu den Brennern der Drehöfen in der Aufbereitung nutzbar zu machen, oder aber das CO rein nach der Entfernung des HCl und CO₂ aus dem Abgas für chemische Zwecke zu gewinnen. Der letztere Vorschlag ist wegen der Schwierigkeiten, die Chlorierer unter Druck zu fahren, die Beschickung unter Zusatz von Sperrgas durchzuführen und aus den Abgasen quantitativ HCl und CO₂ zu entfernen, nicht weiter verfolgt worden.

Über die Ausnutzung des CO im Chloriererabgas im Werk Aken berichtet die Arbeit (72). In Aken durchgeföhrte Versuche zeigten, daß es durch gutes Abdichten der Chlorierer und Abzugslleitungen und bei normalem Ofengang möglich ist, ein Abgas zu erhalten, das direkt brennbar ist und etwa folgende Durchschnittszusammensetzung hat:

CO ₂	CO	O ₂	N ₂
Vol. %	38	3	30 Vol. %

Die untere Grenze der Brennbarkeit entspricht etwa der unteren Explosionsgrenze von CO-Luft-Mischungen, die bei 15 Vol. % CO liegt. Da, wie schon ausgeführt, direkte Messungen der Abgasmenge kaum Aussicht auf Erfolg haben, werden die Abgasmengen aus den Chlorierungsreaktionen

unter Berücksichtigung des Verhältnisses von Co zu CO₂ (etwa 1,30) berechnet. Um die Durchschnittswerte für die Abgaszusammensetzung zu erreichen, muß mit dem Ansaugen von etwa 40 cbm Falschluft gerechnet werden, und es ergeben sich für den Einsatz von 1 to Cl₂/Tag : 290 cbm Abgas/Tag. werden also im Werk Aken täglich 90 to Cl₂ eingesetzt, so errechnet sich eine Abgasmenge von 26100 cbm, welche bei einem Heizwert von 1160 Kcal/cbm einen Gesamtwert von rund 30 Millionen Kcal/Tag darstellt. Für den Verbrauch der Aufbereitung an Generatorgas zur Verkokung der einer Durchsatzmenge von 90 to Cl₂ entsprechenden Formlingsmenge von etwa 100 to werden 110000 cbm mit einem Heizwert von 130 Mill.Kcal/Tag ermittelt. Durch Mitbenutzung d Chloriererabgases zur Heizung der Plattenbänder läßt sich also etwa ein Viertel der bisher notwendigen Menge an Generatorgas sparen.

Für die technische Verwendung des Chloriererabgases werden 3 Möglichkeiten diskutiert: 1) Das Gas in einzelnen Brennern evtl. unter Zunahme von Generatorgas oder als Zusatzluft für Generatorgas in den Brennkammern der Plattenbänder zu verbrennen. 2) Das Abgas in einer besonderen Brennkammer zu verbrennen und die Flammen-gase dem Plattenband zuzuführen und 3) das Abgas als Unterwind in einen Gasgenerator zu blasen und ein so erhaltenes Generatorgas mit schätzungsweise etwa 60 % CO-Gehalt den einzelnen Brennstellen zuzuführen. Der letzte Weg scheidet aus, weil sich aus den thermodynamischen Rechnungen ergibt, daß der Generator durch das Abgas "kalt" geblasen werden würde. Der zweite Weg erfordert zwar weniger Rückschlagsicherungen, bringt aber dadurch Schwierigkeiten, daß die heißen Flammengase verteilt werden müssen, um Formlinge und Plattenband nicht durch Überhitzung zu gefährden, und daß bei dieser Verteilung wahrscheinlich Wärmeverluste entstehen werden.

Zur Durchführung des Vorschlag 1), der Verbrennung der Abgase in einer Reihe von Einzelbrennern, sind Vorrichtungen erforderlich, welche ein Rückschlagen der Flamme in die Leitungen verhindern, wenn die Ausströmgeschwindigkeit des Gases aus der Brennerdüse kleiner wird, als die Zündgeschwindigkeit. Zur Sicherung werden 6 wassergefüllte Vorlagen geprüft, welche teilweise den für Acetylen-Entwickler benutzten nachgebildet sind. Durch Schließen des Abgas-Sperrschiebers wird jede der Vorlagen mehrere hundert Male auf ihre Sicherheit gegen Rückschläge praktisch erprobt, wobei sich die den Acetylenvorlagen nachgebildeten nicht bewähren, weil das Abgas mit seiner wechselnden Zusammensetzung die Zündgeschwindigkeit von Acetylen-Luft-Gemischen bei weitem nicht erreicht. Die zum Einbau auf Grund der Versuche ausgewählte Vorlage ist ein zylindrisches Gefäß, in welchem durch einen unteren Wasserezulauf und einen Überlauf ein konstantes Wasserniveau aufrecht erhalten wird. Durch eine nach ganz bis zum Gefäßboden reichende Trennwand werden zwei Räume gebildet, deren einer durch einen Deckel gasdicht verschlossen ist. Durch den Deckel sind die Abgaszu- und -ableitungen geführt. Die zum Brenner gehende Ableitung ist durch ein aus einem Gummiball gebildetes Kugelventil zusätzlich gesichert. Der Gummiball wird im normalen Betrieb vom Gasstrom angehoben und schließt beim Nachlassen des Gasdruckes den Zutritt zum Brenner. Das Gasableitungsröhr ragt bedeutend weiter in den abgeschlossenen Raum des Gefäßes hinein, als die Gasleitung. Bei Inbetriebnahme des Wasserverschlusses sinkt durch den Druck des Abgases das Niveau in dem geschlossenen Raum so weit ab, daß das vorher

eintauchende Ableitungsrohr frei wird, der Gasdruck den Gummiball hebt und das Gas zum Brenner strömen kann. Tritt ein Druckabfall im Abgas-Leitungsnetz auf, so steigt das Wasser im geschlossenen Raum der Vorlage so weit, daß die Gasableitung eintaucht und das Abgas von der Zuleitung zum Brenner abgesperrt ist.

Nachdem das Chloriererabgas vor dem Eintritt in die etwa 200 m lange, aus gusseisernen Rohren von 250 mm Ø verlegte Druckleitung zum Plattenbandofen nochmals gewaschen worden ist, wird es auf 10, je mit einer Sicherheitsvorlage versehene Brenner verteilt. Zur Entlüftung des Leitungsnetzes beim Anfahren und, um bei Störungen im Plattenbandofen das Abgas evtl. unverbrannt abführen zu können, wird noch eine direkte Verbindung von der Abgas-Sammelleitung in die Chlorierung zum Kamin verlegt, welche von Hand durch Schieber geöffnet werden kann.

Es wird berechnet, daß mit der Inbetriebnahme der Anlage monatlich 7700 RM an Kosten für Generatorgas gespart worden sind.

Ein Problem, das immer wieder zu einer Neumarbeitung führte, ist die Gewinnung einer reinen, verwertbaren Salzsäure aus den Abgasen der Chlorierer. Bei der Inbetriebnahme der als Versuchsanlage erstellten Magnesiumfabrik Bitterfeld wurden die Chloriererabgase nicht mit Wasser gewaschen, durchliefen vielmehr einen langen Schnekkentrog, in welchem sich der aus verdampftem $MgCl_2$, $FeCl_3$ und $AlCl_3$ bestehende Flugstaub abscheiden sollte, und wurden durch eine Kolonne von Steinzeug-Turills gesaugt, bevor sie dem Kamin zugeführt wurden. Der Flugstaub wurde durch die im Trog laufende Schnecke in einer Stempelpresse zugeführt, die ihn zu Formkörpern verdichtete, welche in den Chlorierer zum Abschmelzen wieder eingetragen wurden. Da die Staubabscheidung im Schnekkentrog bei weitem nicht vollständig war, verstopfte sich die zur HCl-Absorption führende Steinzeugleitung sehr oft und mußte unter Schwierigsten Bedingungen, vor allem im Winter, wieder gereinigt werden. Da die Abgase auf ihrem Weg durch den Schnekkentrog unter den Taupunkt abkühlten, korrodierten sie Trog und Schnecke sehr stark. Beim Ausbau dieses Apparates waren die Schneckenbleche verschwunden und der Trog war so häufig mit Asbestpappe und Wasserglas verklebt worden, daß Eisenblech in ihm kaum noch vorhanden war. Auch der Ersatz der Staubschnecke durch gusseiserne, heizbare Zyklone führte zu keinem Erfolg, weil sich der Flugstaub in ihnen festsetzte. Da auch die Salzsäure stets große Mengen von Flugstaub enthielt, war sie praktisch kaum verwendbar.

Die Störungen in der Abgasführung und in der Chlorierung waren so stark und häufig, daß auf eine Wiedergewinnung sowohl des Flugstaubes wie der Säure in der geschilderten Form verzichtet werden mußte. In der Nähe der Chlorierer wurden Waschtürme aufgestellt in welchen das gesamte Abgas mit Wasser gewaschen und nach Passieren eines zyklonartigen, gummierten Abscheidens, welcher salzhaltige, versprühnte wassertropfen von der Steinzeug-Abgasleitung fernhielt, dem Kamin zugeführt wurde. Das anfallende saure Waschwasser wurde zuerst durch Umpumpen über den Waschturm bis auf etwa 200 g/l HCl aufgesättigt und zur Gewinnung von Chlormagnesiumlauge aus dem Abraum der Chlorierer evtl. unter Zusatz von Magnesit benutzt, oder später verloren gegeben, mit Kalk neutralisiert und dem Abwassernetz des Werkes zugeführt, weil die beim Umpumpen und bei der Aufarbeitung der unreinen Chlormagnesiumlauge entstehenden Kosten im Verhäl-

nis zum Preis der Endlauge der Kali-Industrie die Wiedergewinnung nicht lohnten.

Es wurden Versuche durchgeführt, die Abgase vor der Absorption der Salzsäure durch Filterkerzen aus keramischem Material vom Flugstaub zu befreien. Die für eine Übertragung in den Betriebsmaßstab erforderlichen Filterflächen sind jedoch so groß, daß weitere Versuche in dieser Richtung aussichtslos erschienen. Dann wurde versucht, die Abgase mit einer Wasch-Salzsäure, die ständig bis zur Sättigung mit den Verunreinigungen abgekühlt und wieder über den Waschturm gepumpt wurde, von ihren Verunreinigungen zu befreien und anschließend als reines HCl-Gas zu absorbieren. Während dieser Weg im Laboratoriumsmaßstab zu einem gewissen Erfolg führte (73), ergab sich jedoch bei einem in größerem Maßstab durchgeführten Versuch, daß die aus dem gewaschenen Abgas erhaltene Säure noch größere Mengen von Salzschlamm enthält, sodaß auch dieser Weg nicht in Betracht kommt (74).

Erneute Versuche, durch Destillation aus der unreinen, durch Umpumpen im Betrieb gewöhnlichen Rohsäure eine handelsübliche Salzsäure von 300 g HCl/l = 17% zu gewinnen, führten zum Erfolg. Im Laboratorium wurde untersucht, welche Konzentration eine MgCl₂-haltige Rohsäure haben muß, um mit möglichst großer Ausbeute eine Reinsäure von 300 g HCl/l durch Destillation zu ergeben (75). Als Beispiel für die Zusammensetzung einer Rohsäure wird angegeben:

HCl	MgCl ₂	MgSO ₄	FeCl ₃	AlCl ₃	NaCl	As	Phenole
g/l 246,5	84,1	12,5	14,5	6,5	6,1	0,004	0,008

In der Arbeit wird festgestellt, daß sich aus einer Rohsäure von 200 g HCl/l mit befriedigender Ausbeute (etwa 79%) eine Reinsäure von 300 g HCl/l durch Destillation gewinnen läßt, wenn der Salzgehalt der Rohsäure genügend hoch ist (40 g MgO/l und mehr).

Die technische Durchführung der Salzsäuregewinnung mit einem in Versuchen entwickelten Apparat beschreibt die Arbeit (76). Weil sich bei Außenheizung des Destillationsgefäßes Schwierigkeiten für die Wahl des Gefäßmaterials ergeben würden, wurde die Rohsäure selbst als Widerstand benutzt und ihr durch zwei Graphitelektroden Wechselstrom zugeführt. Es wurde festgestellt, daß die elektrische Leitfähigkeit der Rohsäure mit steigender Temperatur stark zunimmt. In einer Glasapparatur von 5 l Inhalt, welche mit 3 l Rohsäure gefüllt wurde, konnten ohne Gefahr des Überkochens mit einer Belastung von 800 Watt in der Stunde 1,05 l Reinsäure, also 25 l Reinsäure pro Tag destilliert werden, sodaß sich als Faustregel für die Konstruktion größerer Apparate ergab, daß die Leistung eines Apparates je Tag dem Fünf- bis Sechsfachen seines Inhalts entspricht. Als Verunreinigungen der destillierten Säure wurden festgestellt: Chlorphenole (bei hoher Konzentration erfolgt Abscheidung in fester Form), Spuren von As und Fe. Der Abdampfdrückstand der destillierten Säure beträgt etwa je Liter 120 - 170 mg. Der Fe-Gehalt beträgt etwa 0,5 - 3,0 mg/l, der As-Gehalt etwa 0,5 - 2,0 mg/l. Die Salzsäure hat also nur technische Reinheit.

Zur Entfernung der Chlorphenole werden eine Reihe von Versuchen durchgeführt, von denen aber nur die Filtration über Aktivkohle zum Erfolg führt. Beim Versuch, die Chlorphenole durch Oxyda-

tionsmittel ($KClO_3$ oder $KMnO_4$) zu zerstören, wird zuerst die HCl oxidiert und das entstehende Cl_2 setzt die Chlorphenole zu Tetrachlor-chinon um, das wiederum mit Wasserdampf flüchtig ist. Beim Hindurchtreten der destillierten Säure durch Tetrachlorkohlenstoff wird ein Teil der Chlorphenole herausgelöst, jedoch sind die Verluste an Cl_2 technisch nicht tragbar. Wird der Rohsäure Trikresylphosphat zugesetzt, um das Überdestillieren der Chlorphenole zu verhindern, so wird das Destillat durch abdestillierendes Trikresylphosphat getrübt. Außerdem treten Stromschwankungen dadurch auf, daß sich das Phosphat auf den Elektroden festsetzt. Werden die übergehenden HCl -Dämpfe durch eine Schicht von Aktivkohle (T-Kohle von I.G. Leverkusen) geleitet, so steigt der Druck im Destillationsgefäß unzulässig an, deshalb wurde die destillierte Säure durch eine Aktivkohleschicht filtriert. Dabei löst die Säure anfangs die Verunreinigungen der Aktivkohle heraus, läuft aber bald ziemlich farblos und enthält nach der Filtration nur noch 4 - 5 mg Chlorphenole/l.

Auf Grund der Versuche wurde eine technische Apparatur folgender Abmessungen für eine Leistung von 1 cbm Destillat pro Tag konstruiert: Durch den Deckel eines gummierten Eisengefäßes von 200 l Inhalt wurden 4 Graphitelektroden eingeführt, von denen je 2 parallel geschaltet werden. An das Destilliergefäß schließt sich als Kühler eine Schlange aus Duran-Glasrohr von 60 mm I.Ø und 2 - 3 mm Wandstärke mit einer Gesamtlänge von 13 m an. Die Kühlerröhrchen sind durch Gummimuffen miteinander verbunden und liegen in einem Blechkasten schräg mit einer Neigung von mehr als 1:100, damit das Destillat schnell genug abfließen kann und der Kühler nicht durch Kondensationsschläge zerstört wird. Bei voller Leistung des Destilliergefäßes läuft die Salzsäure mit etwa $40^\circ C$ ab, sodaß der Kühler je m Länge zur Kondensation von 3,5 l Destillat/std. ausreicht.

Aus den mit dem soeben beschriebenen Apparat gewonnenen Erfahrungen wird eine Anlage zur Destillation von 1200 cbm Rohsäure/Monat berechnet, für die 1600 kW erforderlich sind. Entsprechend den zur Verfügung stehenden 2 Einphasentransformatoren von je max. 1000 kW Leistung, welche je 6 getrennte Sekundärwicklungen für je 1700 Amp. besitzen, ergibt sich eine Aufteilung des Destillerraumes in 6 Gefäße von je 1,4 cbm Inhalt. Jedes Gefäß erhält 4 Graphitelektroden von je 130 mm Ø, von denen je 2 parallel zu schalten sind, und welche maximal mit 12 Amp/qcm belastet werden. Als Kühler sind bei einer Kühlwassereintritt von $20^\circ C$ und einer Ablauftemperatur von ca. $70^\circ C$ 2 Systeme aus Duranrohren von je 75 m Gesamtlänge erforderlich, welche bei voller Destillationsleistung einen Destillat-Ablauf von etwa $40^\circ C$ gewährleisten (jeder Kühler 20 cbm Destillat/Tag, jedes Gefäß ca. 7 cbm/Tag).

Als Gestehungspreis errechnet sich je 100 kg Salzsäure ein Preis von etwa 1,50 RM. Da durch die Gewinnung der Salzsäure zusätzliche Kosten für eine Neutralisation entfallen, wird für einen Anlauf von 1400 t/m Monat eine Ersparnis von monatlich 11.000 RM errechnet.

Es sind verschiedentlich Berechnungen der bei der Chlorierung von Formlingen zu erwartenden Wärmetönung durchgeführt worden. Dazu wurden aus dem zur Verfügung stehenden Zahlenmaterial die Wärmetönungen der bei der Chlorierung möglichen Einzelreaktionen berechnet ($t = 20^\circ C$) und der Anteil der Einzelreaktionen am Gesamt vorgang aus den Abgasanalysen geschätzt. Die Arbeit (77) umgeht die bei dieser

Methode bestehende Unsicherheit, welche durch die Auswahl der Einzelreaktionen und die Schätzung ihres Anteils bedingt ist, dadurch, daß die Bildungswärmen sämtlicher beim Chlorierungsvorgang abgehenden Stoffe addiert und von der Summe der Bildungswärmen sämtlicher eingesetzter Stoffe subtrahiert werden. Die Differenz stellt die Wärmetönung des Gesamtorganges dar.

Für einen karbonathaltigen verkokten Formling, wie er in Bitterfeld im Juli 1935 mit einer Chlorausbeute von 78 % chloriert worden ist, lag folgende Durchschnittsanalyse vor:

SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	Ges.MgO	CO ₂	K'	Na'	SO ₃	Cl'	H ₂ O	C
% 1,7	1,5	2,6	46,0	16,0	0,2	0,3	1,3	10,3	11,5	12,4

Aus dieser Analyse werden die wahrscheinlich vorhandenen Verbindungen berechnet:

Silikat:							Oxychlorid:			
SiO ₂	R ₂ O ₃	CaCO ₃	MgCO ₃	MgSO ₄	KCl	NaCl	MgCl ₂	MgO	H ₂ O	C
% 1,7	1,5	4,6	26,8	1,9	0,4	0,7	13,9	27,1	9,5	12,4

Auf Grund dieser Analyse wird die Gesamtbildungswärme der eingesetzten Stoffe für 100 g Formling zu 276,2 Kcal einschließlich der geschätzten Bildungswärme des Silikates, des Bitumens im Torfkoks, der Oxychloridbildung und Hydratisierung berechnet. In der gleichen Weise wird die Bildungswärme aller abgehenden Stoffe berechnet unter der Annahme, daß SiO₂ unverändert bleibt, R₂O₃ zu RCl₃ chloriert, S₂ zu S₂Cl₂ gebunden wird, das restliche Chlor MCl gibt, der restliche Wasserstoff H₂O ergibt und der übrig bleibende Sauerstoff mit dem gesamten Kohlenstoff zu C₂ und CO₂ reagiert im Verhältnis einer auf 100 umgerechneten luftfreien Gasanalyse (25,5 Vol.% HCl, 31,3 Vol.% CO₂, 43,2 Vol.% CO).

Als Gesamtbildungswärme der abgehenden Stoffe werden 314,3 Kcal gefunden, sodaß die bei der Chlorierung von 100 g verkoktem Karbonatformling auftretende Wärmetönung (bei 20°C) + 38,1 Kcal beträgt.

In der gleichen Weise wird für 100 g eines Bittererdeformlings, wie im August 1935 in Aken eingesetzt, eine Wärmetönung von + 40,6 Kcal berechnet. Für 100 g eines verkokten Oxychloridformlings ergeben sich entsprechend + 31,5 Kcal.

Um die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Reaktionstemperatur kennen zu lernen, werden für die ausgebrachten und eingesetzten Stoffe einzeln die Produkte aus Gewicht und spezifischer Wärme gebildet und addiert (Wasserwert der Stoffe). Für eine Reaktionstemperatur von beispielsweise 720°C ergibt sich dann die Wärmetönung aus derjenigen für 20°C durch Addition des Wasserwertes der eingesetzten und anschließender Subtraktion des Wasserwertes der ausgebrachten Stoffe, wobei die beiden Wasserwerte vorher mit der Differenz der Temperaturen, im Beispiel also 700, zu multiplizieren sind. Die Rechnung ergibt für 100 g verkokten Karbonatformling eine Wärmetönung bei 720°C von 35,1 Kcal, zeigt also, daß die Wärmetönung nicht sehr temperaturabhängig ist, weil sich für eine Temperatursteigerung von 700°C nur eine Abnahme um 3,0 Kcal errechnet.

Um eine Wärmebilanz des Chlorierungsvorganges im Ofen aufstellen zu können, müssen die Wärmeverluste durch das abgestochene Chlormagnesium, durch die beim Abräumen aus dem Ofen entfernten Rückstände, durch die Abgase und durch die vom Ofenmantel durch Leitungen

und Strahlung abgegebenen Wärmemengen berücksichtigt werden. Mit der Wärmetönung der Reaktion ist die durch die elektrische Heizung zugeführte Wärmemenge einzusetzen.

Die Bilanz zeigt für 100 g verkokten Karbonatformling nachstehende Zahlen:

Wärmetönung bei 900°C	ca. + 53 Kcal	Verlust durch die abgehenden Stoffe	- 42 Kcal
Elektrische Hei- zung	ca. + 31 Kcal	Wärmeabgabe des Ofenmantels	ca. - 17 Kcal
	ca. + 64 Kcal		- 59 Kcal

Die Differenz von 5 Kcal ist wahrscheinlich in der Schätzung der elektrischen Heizenergie, für welche keine Einzelzähler vorhanden sind, begründet. Eine gewisse Unsicherheit liegt auch in der Berechnung der Wärmeabgabe des Ofenmantels, obgleich dazu an 20 Stellen der Oberfläche von 2 Chlorierern längere Messungen durchgeführt wurden (Chlorierer 1 und 4, Bitterfeld).

In der Arbeit wird nun der Einfluß untersucht, den Änderungen in der Zusammensetzung der Formlinge auf den Wärmehaushalt im Chlorierer ausüben. So wird darauf hingewiesen, daß mit sinkendem Gehalt an freiem MgO (Bittererdeformling - Oxychloridformling: 36,8 %—27 % MgO) die Wärmeströmung kleiner wird (- 9,8 % MgO : - 9 Kcal). Steigt der H₂O-Gehalt im Formling, ohne daß vermehrte Bildung von HCl eintritt, so vermindert sich die Wärmetönung für 100 g Formling um 4,2 Kcal. Sinkt bei höherem Wassergehalt die Chlorausbeute, tritt also verstärkte HCl-Bildung ein, so wird durch einen Mehrgehalt von 5 % H₂O von 105 g verkoktem Bittererdeformling eine um + 2,5 Kcal. größere Wärmetönung errechnet. Sinkt, ohne daß die Zusammensetzung geändert wird, für 100 g Oxychloridformling die Chlorausbeute durch vermehrte HCl-Bildung um 16 %, so wird die Wärmetönung durch die stark exotherme HCl-Bildung um 8,1 Kcal auf 39,6 Kcal erhöht. Fällt für Oxychloridformlinge durch schärfere Verkokung der H₂O-Gehalt von 20 auf 15 %, so ergibt sich als Differenz der Wärmetönungen für je 100 g Formlinge mit um 5 % unterschiedlichem H₂O-Gehalt nur der Unterschied in der Hydratationswärme von + 0,2 Kcal für das trockene Produkt.

Es wird versucht, auf Grund von Beobachtungen im Laboratorium und Erfahrungen im Betrieb eine Vorstellung über den Ablauf der Chlorierung in den einzelnen, verschiedenen heißen Schichten des Chlorierers zu gewinnen. In der Rieselschicht erfolgte das Aufchlorieren des im ablaufenden MgCl₂ noch vorhandenen MgO bei der hohen Temperatur ausschließlich unter Bildung von CO. Da für diese CO-Bildung die Kohlenkörper kaum herangezogen werden dürften, muß ein Teil des Reduktionskohlenstoffs so fein gemahlen sein, daß er die filtrierende Ablagerung der unchlorierbaren Rückstände (SiO₂, MgO) zu passieren vermag. Es wird durch das Gewicht der bei jedem Abräumen zu ersetzenden Kohlenkörper nachgewiesen, daß dieser Anteil nur zur Bindung des im Gaschlor aus der Elektrolyse enthaltenen Sauerstoffs ausreicht, sodaß zur Überführung des noch im Chlor enthaltenen CO₂ in CO schon Reduktionskohlenstoff aus dem Formling herangezogen werden muß.

über der Rieselschicht, bzw. der auf ihr abgelagerten Schicht unchlorierbarer Rückstände, befindet sich die Chlorierungszone, in welcher bei normalem Ofengang Temperaturen von über 1000°C herrschen. Zum Tragen der über der Chlorierungszone liegenden Beschickung müssen in ihr bei dieser Temperatur unschmelzbare "Stützkörper" vorhanden sein, weil Mg_2Cl_2 bei 718°C schon geschmolzen wäre. Als Bestandteil dieser "Stützkörper" wird auf Grund einiger Laboratoriumsversuche wasserfreies, unschmelzbares Oxychlorid angenommen; Die Versuche wurden so durchgeführt, daß nachgeglühte Bittererde (ca. 95 % MgO) mit $MgCl_2$ (ca. 95 %) in verschiedenem Verhältnis gemischt, verrieben und in Reagenzglas in einer Gebläseflamme schnell erhitzt wurde. Aus MgO-reichen Mischungen (1 Teil MgO : 1,6 Teilen $MgCl_2$) entstand ein Produkt, das seine Form behielt, während MgO-ärmeren Mischungen (1 Teil MgO : 2 Teilen $MgCl_2$) ohne ausgeprägten Übergangszustand in eine ziemlich dünnflüssige, trübe Schmelze verwandelt wurden.

Die "Stützkörper" in der Chlorierungszone sollen nun von außen her chloriert werden, so, daß das gebildete Chlorid mit einem Maximalgehalt von schätzungsweise 33 % MgO flüssig abtropft. Die in ihm noch vorhandenen 35 % MgO wären beim Ablaufen durch die Rieselschicht noch aufzuchlorieren. Aus der Hypothese der "Stützkörper" wird für die Zusammensetzung des Oxychlorides weiter geschlossen, daß die Menge des im Formling möglichen $MgCl_{2x}H_2O$ nach oben hin begrenzt ist, wenn genügend MgO für die Ausbildung der Stützkörper vorhanden sein soll.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit in der Chlorierungszone wird ausgeführt, daß die Temperatur der Zone von 1000°C notwendig ist, um die Diffusion des Chlors zu dem im $MgCl_2$ schwimmenden MgO hin zu beschleunigen, daß die wirksame Oberfläche des MgO die Geschwindigkeit ebenso bedingt, wie ein optimales Verhältnis von % MgO : % C, das erfahrungsgemäß zwischen 3:1 und 4:1 liegt und die erwünschte scharf abgesetzte, niedrige und heiße Chlorierungszone hervorruft. Unzureichende Mengen von Kohlenstoff ziehen die Reaktionszone unter Temperaturniedrigung auseinander.

Die Chlorierungszone wird von der Trockenzone überlagert, deren Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes vom $MgCl_2$ liegt. Der kennzeichnende Vorgang in der Trockenzone ist das Austreiben des Wassers. Während der Versuch der Entwässerung eines Formlings durch Erhitzen in neutraler Atmosphäre zum Zerfall des Formlings führt, bleibt der Formling im Chlorierer erhalten, weil die Entwässerung im HCl-Strom erfolgt. Dieses HCl besteht mit großer Wahrscheinlichkeit aus Kohlenoxyd, Wasser und Chlor, und zwar in 2 Stufen: 1) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, und 2) $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$, was durch einen im Abgas analytisch festgestellten H₂-Gehalt bestätigt wird. Eine weitere Bestätigung gibt die Staubbildung aus Formlingen beim Anfahren oder Abfahren des Ofens durch verspätete oder zu geringe Zugabe von Chlor, bzw. durch Verfrühtes oder zu schnelles Abstellen der Chlorzufuhr, denn in diesen Fällen kann die schützende Salzsäure nicht oder nur in unzureichendem Maße gebildet werden.

Der Trockenzone wird durch die aufsteigenden heißen Gase aus der Chlorierungszone Wärme zugeführt. Weiter entsteht in ihr Wärme durch Bildung von HCl und durch Chlorierung von MgO. Um den Anteil der Chlorierung in der Trockenzone beurteilen zu können,

wird eine Bilanz errechnet aus dem Wärmeverbrauch der Beschickung und der Wärmeabgabe durch die heißen Abgase und durch die HCl-Bildung. Die Differenz von Wärmebedarf und Wärmeabgabe wird wahrscheinlich durch den Chlorierungsvorgang gedeckt. Die Rechnung ergibt für 100 g Bittererdeformling eine Differenz von 16,8 Kcal, die durch Chlorierung von 9,1 g MgO zu 21,6 g MgCl₂ gedeckt wird. Waren im verkotteten Formling vorhanden: 36,8 g MgO und 19,0 g MgCl₂, so enthält das vorchlorierte Material 27,7 g MgO und 40,6 g MgCl₂, hat also noch genügend MgO, um als Stützkörper dienen zu können.

Die Chlorierung in der Trockenzone erfolgt durch Chlor, da für eine Chlorierung durch HCl wegen der geringen Wärmeförderung und wegen der Reaktionsträgheit des HCl-Gases kaum Wahrscheinlichkeit besteht. Die Chlorierung verläuft mit der größtmöglichen Wärmeförderung unter Bildung von CO₂, sodass also das gesamte CO aus der Chlorierungszone stammt. Das CO₂ der Vorchlorierung in der Trockenzone bildet sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus CO, das im Überschuss vorhanden und dem es infolge seiner kleinen Moleküle möglich ist, in die Formlinge hinein zudiffundieren.

Die Geschwindigkeit der Chlorierung ist, wie schon angegeben, abhängig vom MgO, von der Kohleart und vom Verhältnis MgO : C. Sie ist nicht bei der höchsten Temperatur am größten, kann vielmehr bei den mittleren Temperaturen der Trockenzone ihren Maximalwert durchlaufen, wie durch Versuche bestätigt wird.

Es werden noch die verschiedenen Möglichkeiten zur Bildung von "Papps" in der Chlorierungszone diskutiert, die immer dann eintritt, wenn ein MgO-ärmeres Material in die heiße Chlorierungszone gelangt, das nicht von außen her durch Aufchlorieren zum Abschmelzen gebracht wird, sondern im Ganzen in sich zusammenschmilzt unter Einschluß des vorhandenen MgO. Da in diesem Fall die Chlorierungszone immer eine niedrigere als die normale Temperatur hat, ist die Viskosität der Masse bedeutend und entzieht des MgO der Reaktion mit dem Chlor, wodurch die Temperatur weiter sinkt und die Reaktionszone auseinander gezogen wird.

In den Jahren 1937 und 1938 sind im Werk Staßfurt Versuche durchgeführt worden, als einzigen Rohstoff zur Magnesiumgewinnung die Endlauge der Kaliindustrie zu benutzen. Die Chlormagnesiumlauge wurde in der für die Festlauge-Erzeugung üblichen Weise zum Hexahydrat durch Eindampfen bei Unterdruck entwässert. Die weitere Entwässerung zu einem Salz, das etwa zwischen dem Mono- und Dihydrat lag, erfolgte durch Zerstäuben des geschmolzenen Hexahydrats in auf 750°C aufgeheizte Luft durch Druckluft von 4 atü in einem Nubilosa-Apparat. Im Austritt des Trockenapparates wurde dem Trockensalz Braunkohlenstaub zugesetzt und die erhaltene Mischung auf einer Ring walzenpresse verformt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Briketts war etwa folgende:

	MgCl ₂	MgO	MgSO ₄	KCl	NaCl	C	H ₂ O
%	60,0	5,5	9,0		6,5	2,5	16,0

- 80 -

Die Preßlinge wurden einem Chlorierer aufgegeben, der sie zu einwandfreiem Magnesiumchlorid aufschmolz und aufchlorierte, dessen Leistung jedoch auf etwa die Hälfte sank, weil trotz Belastung der Rieselschicht mit 420 - 440 kW die Heizenergie zu größeren Abschmelzleistungen nicht ausreichte. Durch die hohe Strombelastung litt die Ausmauerung des Chlorierers, ganz besonders die Ummauerungen der Kohlenelektroden. Der Chlorierer war in seiner jetzigen Form für ein solches Verfahren nicht gebaut und auch nicht geeignet. Das Verfahren ist durch DRP. 728 963 vom 23.1.38 geschützt.

Um die fehlende Wärme wieder durch den normalen Chlorierungsvorgang in den Ofen einzuführen, wurden Preßlinge aus 60 Teilen des $MgCl_2 \cdot 1,6 H_2O$ mit 30 Teilen Bittererde und 10 Teilen Braunkohlenstaub hergestellt und in einem Chlorierer von 85 cm l.Ø mit normaler Leistung (1,1 t Abstich/Tag) und einem Chlorbedarf von 36 - 37 kg/100 kg Abstich zu einwandfreiem Magnesiumchlorid verarbeitet.

Während der Niederschrift dieses Berichtes wird erneut ein Verfahren zur Entwässerung der Chlormagnesiumlauge bis zu einem Trockensalz $MgCl_2$, ca. 1,6 H_2O in größerem Maßstabe im Werk Staßfurt versucht; das Salz wird mit Kohlenstaub zu Preßlingen verarbeitet und einem Chlorierer aufgegeben. Zum Schutz der Ummauerung der Elektroden wird vorgeschlagen, die vorderste Lage der Ummauerung nicht mit den bisher üblichen SF-Steinen, sondern mit etwas poröseren, hochfeuerfesten Formsteinen auszurüsten (78). Die Herstellung des Trockensalzes soll nicht durch Zerstäubungstrocknung, sondern im "Rücklaufverfahren" derart erfolgen, daß ein erstmalig nach irgend einem Verfahren gewonnenes Salzgemisch aus Magnesiumchlorid-Mono und Dihydrat etwa folgender Zusammensetzung:

	Kieserit: $MgSO_4$	H_2O	$MgCl_2 \cdot 1,6 H_2O$		$KCl, NaCl$	MgO	
%	6,8	1,3	60,0	18,2	6,9	5,0	%
%	9,9		78,2				

mit durch Eindampfen bei Unterdruck hergestelltem Hexahydrat im Verhältnis 1 : 1 gemischt wird zu einem Salz etwa der Zusammensetzung:

	Kieserit: $MgSO_4$	H_2O	$MgCl_2 \cdot 3,2 H_2O$		$KCl, NaCl$	MgO	
%	7,0	1,1	52,5	31,3	5,6	2,5	%
	8,1		83,8				

Dieses Salzgemisch wird zur Trocknung in einem Vrehofen (Reaktionsofen für die Oxychloridherstellung mit Stiefelhämtern am Mantel, welche das Ansetzen der Beschickung verhindern) langsam bis über den Schmelzpunkt des Hexahydrats erhitzt. Das schmelzende Hexahydrat wird von dem nicht schmelzenden Trockensalz aufgesaugt. Um das Hexahydrat zum langsamen Schmelzen zu bringen, wird es zweckmäßig in grobem Korn verwendet, während Trockensalz zum Hervorrufen eines guten Aufsaugvermögens fein zu mahlen ist. Die entstehende gesinterte Masse wird evtl. nach einer Mahlung in einer zweiten Stufe in einem ausgemauerten Vrehofen bis zur Zusammensetzung des oben angegebenen Trockensalzes entwässert.

Bei Laboratoriumsversuchen wurde durch Erhitzen des gefritteten Salzgemisches auf 220°C innerhalb von 40 Minuten ein Trocken-

- 81 -

- 81 -

salz erhalten, das nur 4,3 % MgO neben 14,7 % H₂O enthielt, also noch günstiger durch geringere "Fehlzersetzung" war. Weil die Hälfte des gewonnenen Trockensalzes immer wieder zum Mischen mit Hexahydrat zurückläuft, ist diese Methode vom Erfinder "Rücklaufverfahren" genannt worden.

Für die Chlorierung und das Abschmelzen des nach dem Rücklaufverfahren erhaltenen Magnesiumchlorid-Hydrats wird versucht, den Wärmebedarf zu berechnen unter der Annahme, daß das Chloriererabgas gleiche Volumenteile von HCl und H₂O, ebenso gleiche Volumenteile CO und CO₂ enthält. Gewichtsmäßig ergibt sich dann folgender Reaktionsverlauf:

<u>Eintrag:</u>	<u>Abstich:</u>	<u>Abgas:</u>
58,5 Gew-T.MgCl ₂		21,5 G.T.H ₂
5,0 " " MgO		6,4 " " CO
8,0 " " MgSO ₄ +34,4 Gew-T.Cl ₂ =76,7 Gew-T.MgCl ₂ +		2,1 " " S
7,0 " " KCl,NaCl	7,0 " " KCl,NaCl	1 0,1 " " CO
5,5 " " C		10,6 " " H ₂ O
16,0 " " H ₂ O		

100,0 Gew-T.Eintrag+34,4 Gew-T.Cl₂=83,7 Gew-T.Abstich+50,7 G.T.Abgas
 Entsprechend den für Arbeit (77) gemachten Ausführungen ergibt sich die Summe der Bildungswärme bei 20°C für die eingesetzten Stoffe zu 204,1 Kcal für 100 g Preßling und die der abgehenden Stoffe zu 214,0 Kcal, sodaß die Wärmestönung des Chlorierungsvorganges (bei 20°C) für 100 g Eintrag 10,0 Kcal beträgt. Wird der Wärmeinhalt der eingesetzten und der abgehenden Stoffe unter der Annahme berechnet, daß der Eintrag eine Temperatur von 20°C, der Abstich eine solche von 900°C hat und die Abgase 400°C warm sind, so ergibt sich, daß die Reaktion zum Ablauf rund 29 Kcal für 100 g Abstich verbraucht. Zu diesem Wärmebedarf kommt noch die Wärmeabgabe durch den Ofenmantel, welche je Tag 2.000.000 Kcal beträgt. Für eine Tagesleistung von 12 t Abstich wird in der Riesel-schicht eine Heizenergie von 310 kW erforderlich, d.h. durch die Elektrodenkohlen muß dem Chlorierer eine um 55 % größere elektrische Energie zugeführt werden als bisher.

- 82 -

D. Elektrolyse.

Zur Durchbildung der Schmelzfuß-Elektrolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid nach dem Verfahren der I.G. Farbenindustrie A.G. sind seit Beginn des Jahres 1924 umfangreiche Versuchsarbeiten durchgeführt worden mit dem Zweck, beide Elektrolysen-Produkte, Magnesium und Chlor, in möglichst großer Reinheit mit geringem Energieverbrauch durch ein betriebssicheres Verfahren kontinuierlich zu gewinnen.

Ein Elektrolyt von größerem spezifischem Gewicht als das geschmolzene Magnesium wird in einem ausgemauerten, rechteckigen Bad durch den elektrischen Strom auf einer Arbeitstemperatur von etwa 720°C gehalten. Als Anoden haben sich Graphitplatten bewährt, welche durch eine Chlorabzugs-Haube von oben gasdicht in die Zelle eingeführt werden, deren Einführungsstelle versuchsweise auch in die Seitenwände oder in den Boden des Bades verlegt worden ist. Zur Abführung des Chlors aus den Hauben werden zweckmäßig Steinzeugrohre bis zu einer gußeisernen Sammelleitung verwendet, welche wegen des mitgerissenen Flugstaubes weit genug, gut zugänglich und so dicht sein sollen, daß Luft nicht eingesaugt werden kann.

Als Material für die Kathoden dient Eisen (Stahlguß). Ihre Arbeitsflächen wurden während der Versuche als Rechen, oder jalousieartig mit schrägen Schlitten zum Kathodenraum aufsteigend, ausgebildet, um ein Hineinziehen des abgeschiedenen Metalls in den Strom des Anoden-chlors zu verhindern.

Um gute Ausbeute zu erzielen, müssen die beiden Elektrolysen-Produkte vollständig voneinander getrennt werden. Wie Versuche gezeigt haben, läßt sich diese Trennung nicht mit stromdurchlässigen Diaphragmen erreichen, vielmehr lassen sich dazu nur in den Elektrolyten eintauchende, stromundurchlässige, keramische Trennwände benutzen. Ihr Material, ihre Abmessungen, ihre Konstruktion und ihre Eintauchtiefe sind in sehr umfangreichen Versuchen ermittelt worden. Um eine niedrige Badspannung zu erreichen, mußten die Arbeitsflächen der Elektroden tiefer als die Unterkante der Trennwände gelegt werden. Unter diesen Umständen besteht die Gefahr, daß anodisch entbundenes Chlor durch Streuung in den Kathodenraum gelangt und dort durch Wiedervereinigung mit dem Metal zu Ausbeuteverlusten führt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das Chlor im Elektrolyten fast senkrecht aufsteigt, wenn die Stromdichte der Anode nicht größer als 0,5 - 0,7 Amp./qm und der Elektrolyt frei von Verunreinigungen ist.

Es wurde festgestellt, daß die Verlegung der kathodischen Stromzuführung in die Ausmauerung des Bades zu ihrer Zerstörung durch Bildung von Magnesiumsilicid führt.

Eine Beweglichkeit der Kathoden in Bezug auf ihren Abstand von den starr eingebauten Anoden läßt eine gewisse Regulierung der Zelle zu und erleichtert das Ausbringen des gebildeten Schlammes.

Um die Möglichkeit von Kurzschlüssen durch metallhaltigen Schlamm im Bad auszuschließen, ist es von Vorteil, die Kathode weniger tief in die Zelle eintauchen zu lassen, als die Anode. Als zureichend hat sich ein Abstand der Anode von 10 cm, der Kathode von 15 cm vom Boden erwiesen. Es ist zweckmäßig, Zellen mit ebenem Boden zu benutzen, weil sich in Versuchen gezeigt hat, daß Bäder

mit vertieftem Kathodenzum durch die an solchen stromlosen Stellen eintretende Abkühlung die Bildung von metallhaltigem Schlamm begünstigen.

Soll der Gesamtenergiebedarf klein bleiben, so ist einerseits die Badspannung so weit als möglich herabzusetzen, andererseits die Wärmeabgabe der Zelle gering zu halten. Die Spannung der Zelle ist bedingt durch den Elektrodenabstand und durch die Zusammensetzung des Elektrolyten. Die Wärmeabgabe der Zelle kann durch thermische Isolierung und durch Verkleinerung der strahlenden Oberfläche des Elektrolyten herabgesetzt werden. Eine thermische Isolierung der Zelle darf aber nicht von außen erfolgen, weil dann die Festigkeit des die Ausmauerung haltenden Badkastens aus Eisenblech leidet, muß vielmehr im Ausmauerung innerhalb des Eisenkastens verlegt werden.

Die Versuche zur Elektrolyse von wasserfreiem Magnesiumchlorid sind in verschiedenartigsten Bädern mit einer Belastung bis zu 500 Amp durchgeführt worden. Mit den Erfahrungen, die bei den Versuchen gesammelt werden konnten, sind die ersten, im Anfang des Jahres 1928 eingeschalteten Zelleneinheiten für 15 000 Amp. gebaut worden.

Ein solches Magnesiumbad besteht aus 3, elektrisch parallel arbeitenden Einzelzellen, welche in einem gemeinsamen Elektrolytraum in dessen Längsrichtung nebeneinander angeordnet sind. Die drei Anoden von denen in einem 15 000-Amp.-Bad jede also 5000 Amp. aufnimmt, sind aus 5 Graphitblöcken von je etwa 100 x 200 mm Querschnitt und 1550 mm Länge so zusammengesetzt, daß 3 Platten von etwa 1000 mm Breite, 1550 mm Länge und einer Stärke von etwa 100 mm entstehen. Die einzelnen Graphitblöcke werden, weil sie sich beim Brennen teilweise etwas verziehen, abgehobelt und zur späteren Verachraubung mit den Zuleitungsaufferschienen gebohrt. Dann werden die Blöcke auf ihrer halben Länge durch Hineinstellen ihrer gebohrten "Kopfenden" in einen mit konzentrierter, technischer reiner Orthophosphorsäure ($D_{20} = 1,695$, 1250 g $H_3PO_4/1$) gefüllten Behälter innerhalb von 8 - 10 Tagen imprägniert, um sie gegen Abbrand zu schützen. Bei der Imprägnierung nimmt jeder Graphitblock von etwa 48 kg Gewicht etwa 5 kg H_3PO_4 auf. Nach der Imprägnierung läßt man die einzelnen Blöcke ab tropfen und fügt sie dann unter Benutzung eines Kittes aus 1 l Kaliwasserglas 35° Be und 1 kg Graphitmehl mit ihren Schmalflächen zum Anodenbündel zusammen. Beide Breitseiten der Anodenbündel werden in einer Höhe von 50 cm von ihrer Unterkante aus als Arbeitsflächen benutzt, weshalb jeder Anode 2 Kathoden zugeordnet werden, welche früher an einem über den Bädern verlaufenden Träger isoliert aufgehängt waren.

Die Aufteilung des Bades in 3 Anoden und 4 Kathodenräume erfolgt durch 6 keramische Trennwände, welche in die Längswände der Ausmauerung eingelassen sind. Während der Laufzeit des Bades schadhaft gewordene Elektroden lassen sich gegen neue auswechseln, ohne daß der Elektrolyt ausgeschöpft zu werden, ja, ohne daß das Bad ausgeschaltet zu werden braucht. Ein solches Auswechseln während des Betriebes ist für die in die Ausmauerung eingelassenen Trennwände natürlich nicht möglich, vielmehr muß dazu der Elektrolyt herausgenommen werden und das Bad vollständig erkalten. Die Betriebsdauer

eines Bades hängt also ausschließlich von der Haltbarkeit seiner Ausmauerung, insbesondere von der seiner Trennwände ab. Bei der Auswahl des Materials und der Konstruktion der Trennwände sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

Die Trennwände müssen die normale Arbeitstemperatur von 720°C möglichst lange aushalten können und eine gewisse Temperaturwechsel-Beständigkeit haben, weil das Niveau des Elektrolyten durch die Zerlegung des MgCl₂ und das periodische Nachtragen von neuem MgCl₂ ständig um etwa 10 cm Höhe schwankt. Weiter soll die Trennwand bei der Inbetriebnahme des Bades oder beim Höherfüllen des Elektrolyten nicht durch Risse beschädigt oder zerstört, insbesondere aber durch geschmolzenes Magnesium-Metall bei 720° auch unter der Einwirkung des Gleichstromes möglichst wenig angegriffen werden.

Das keramische Material soll also möglichst wenig porös bei gleichzeitig guter Temperaturwechsel-Beständigkeit und chemischer Widerstandsfähigkeit sein. Nach vielen Versuchen konnte in Zusammenarbeit mit dem ehemaligen Thonwerk Biebrich, dem jetzigen Werk Biebrich der Didier-Werke A.G., 1928 ein Material gefunden werden, das die Anforderungen zufriedenstellend erfüllte. Es ist das Material "SF", ein sinterfester Werkstoff etwa folgender Beschaffenheit und Zusammensetzung: Raumgewicht: 2,10, spezifisches Gewicht: 2,50, Gesamtporosität: 15,5 %, Wasseraufnahme: Gewichtsprozent: 5,0, Volumenprozent: 10,0.

Glühverlust	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
%	0,2	73,4	0,8	20,9	1,5	%

Mit diesem Material war es möglich, Trennwände von 80 mm Stärke, 410 mm Höhe und 1260 mm Länge aus drei Einzelteilen nach Art eines "scheitrechten Bogens" mit einer Haltbarkeit von 10 bis 14 Monaten herzustellen. Diese "SF"-Qualität wurde bald für sämtliche zur Ausmauerung der Bäder und der Chlorierer notwendigen Formateine benutzt.

Auch "SF"-Material zerfällt verhältnismäßig schnell unter Bildung von blauschwarzem Magnesiumsilicid, wenn man Probewürfel in geschmolzenes Magnesium von 720°C einbringt. Werden Probestücke getauft, und dann der Einwirkung des Magnesiums ausgesetzt, so widersteht das Material dieser Beanspruchung. Die Haltbarkeit der Trennwände beruht also auf einer oberflächlichen Imprägnierung mit dem Elektrolyten, wie sie immer beim Anheizen der Zelle mit Wechselstrom gegeben ist, wobei gleichzeitig das Anwärmen der Trennwände so langsam erfolgt, wie es für das verhältnismäßig wenig poröse Material zum Erreichen langer Laufzeiten erforderlich ist.

Diese Imprägnierung mit dem Elektrolyten darf aber keinesfalls in tiefere Schichten der Trennwand vordringen oder vollständig durch sie hindurchgehen, weil dann die Isolationswirkung aufgehoben wird, dicht unter dem Niveau des Elektrolyten seine Zerlegung durch den Gleichstrom innerhalb der Trennwand unter Bildung von Magnesiumsilicid erfolgt und zur Entstehung von Löchern in der Trennwand führt, welche diese natürlich unbrauchbar machen. Die Zersetzung beginnt an Stellen hoher Potentialsdifferenz, d.h. dort, wo das auf dem Elektrolyten schwimmende, kathodisch polarisierte Metall die Trennwand berührt. Wegen dieser Erscheinung und der geringer

werdenden mechanischen Festigkeit war es bisher nicht möglich, Trennwände von befriedigender Laufzeit in einer Stärke unter 80 mm zu benutzen.

Für die Wahl der Abstände der einzelnen Trennwände voneinander, d.h. für die Breite der Elektrodenräume, sind folgende Punkte zu berücksichtigen: Der Kathodenraum muß so breit sein, daß das Abschöpfen oder Absaugen des Metalls ohne Schwierigkeiten stattfinden kann, und daß das "Schlämmen", d.h. die Herausnahme des am Boden sich ansammelnden MgO- und metallhaltigen Schlamms, leicht erfolgen kann. Diese Arbeit, welche für jedes Bad einmal in der Roche von Hand mit dazu geeigneten Löffeln auszuführen ist, läßt sich bedeutend erleichtern, wenn die Kathoden beweglich sind und von den Trennwänden abrücken lassen.

Der Anodenraum muß so breit sein, daß das bei normaler Flächenbelastung der Anode aufsteigende Chlor nicht durch Streuung in den Kathodenraum gelangt. Während der Versuche im Modellbädern war festgestellt worden, daß der Abstand: Arbeitende Anodenfläche bis zur begrenzten Fläche der Trennwand 9 cm betragen soll und sich auf 6 cm verringern läßt, wenn es mit Sicherheit gelingt, die Bildung von Schaum an der Oberfläche des Elektrolyten zu verhindern.

Die Art, wie das anodisch entbundene Chlor durch die Oberfläche des Elektrolyten austritt, hängt ab von der durch Zusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten gegebenen Viskosität und von seiner Oberflächenspannung, welche ebenfalls temperaturabhängig ist, gleichzeitig aber durch Verunreinigungen außerordentlich stark beeinflußt werden kann.

Im günstigen Fall kann der Chloraustritt aus dem Elektrolyten glatt erfolgen, wie etwa der Austritt der Kohlensäure aus Mineralwasser. In diesem Falle ist die Oberfläche des Elektrolyten im Anodenraum nur schwach bewegt und im Kathodenraum bleibt diese Bewegung ohne Einfluß. Im ungünstigsten Fall findet eine Bildung von Schaum statt, daß die Oberfläche des Elektrolyten im Anodenraum mit ständig sich erneuerndem Schaum bedeckt ist. Diese Schaumbildung kann bei Gegenwart von Verunreinigungen (Kohleteilchen, SiO₂) so stark werden, daß der ganze Raum unter der Anodenhaube mit Schaum erfüllt ist, der in die Chlorabzugsleitungen steigt und selbst Sammelleitungen von 400 mm l.0 beim Erstarren verstopft. Findet eine so starke Schaumbildung statt, so tritt der Schaum auch in den Kathodenraum über und quillt über die Oberfläche des Bades aus den Kathodenräumen heraus. Zwischen beiden Extremen, dem glatten Austritt des Chlors aus dem Elektrolyten und der starken Bildung von Schaum, können natürlich die verschiedensten Übergangsscheinungen auftreten.

Weitere Faktoren, welche den Chloraustritt beeinflussen, sind die anodische Stromdichte und die Eintauchtiefe der Anoden; Auch wenn, wie schon mitgeteilt, das Chlor infolge des großen Dichteunterschiedes im Elektrolyten fast senkrecht aufsteigt, so wächst seine Streuung nach der Kathode zu mit sich vergrößernder Stromdichte und mit zunehmender Eintauchtiefe.

Die Größe der günstigsten Stromdichte war, wie schon mitgeteilt, in Versuchen mit 0,5 - 0,7 Amp./qm Anodenfläche festgestellt worden. Für die Wahl der Eintauchtiefe der Elektroden ist es ausschlaggebend, eine wirtschaftlich tragbare Badspannung zu erhalten.

Unter Berücksichtigung des geschilderten Erfahrungen ergaben sich für die erste betriebsmäßige Konstruktion eines Bades für 15.000 Amp. Belastung folgende Abmessungen: Innenmaße der Ausmauerung: Länge = 2,32; Breite = 1,02 m, Tiefe unter der Oberkante der Trennwand = 1,10 m. Abstand der Anode von den ihr zugekehrten Flächen der Trennwände = 9 cm also bei einer Stärke der Anoden von 10 cm eine Breite der Anodenräume von 28 cm. Die lichte Weite der beiden Innen-Kathodenräume mit je 2 Kathoden = 30 cm, diejenige der beiden Seitenräume mit je 1 Kathode = 20 cm. Die Aufteilung der Länge des Bades zeigte also folgende Werte (TW = Trennwand, MKR = Mittelkathodenraum, SKR = Seitenkathodenraum, AR = Anodenraum):

SKR	TW	AR	TW	MKR	TW	AR	TW	MKR	TW	AR	TW	SKR		
cm	20	8	28	8	30	8	28	8	30	8	28	8	20	cm

Die Gesamtlänge ergibt sich zu 2,32 m, wie oben schon genannt.

Das eigentliche Gefäß des Bades ist ein rechteckiger, oben offener Kasten aus 8 mm starkem Eisenblech folgender Innenabmessungen: Länge = 3,22 m, Breite = 1,92 m, Tiefe = 1,60 m. Der Kasten ist innen zwischen Boden und Seiten durch ein umlaufendes Winkeleisen NP 70 und am Oberrand der Seiten durch ein umlaufendes, nach unten offenes U-Eisen NP 14 verstärkt. Auf die Innenwand des Kastens werden 2 Schichten von Sterchamol-Steinen mit einer Gesamtstärke von 15 cm auf alle 5 Flächen gemauert. Dann werden auf diese Isolierschicht 2 Schichten von porzellanartigen, 20 mm starken Platten mit gegeneinander versetzten Fugen mit einem Kitt aus 1 Gewichtsteil Kaliwasserglas von 35% Be und 1,8 Gew.T. Feldspat, feinst gemahlen, aufgesetzt. Auf diese Lagen aus dünnen Plättchen folgt eine dreischichtige Ausmauerung von dickeren Platten aus "SF"-Material mit einer Gesamtstärke von 25,4 cm, die ebenfalls mit dem Feldspat - Wasserglas-Kitt als Mittel hergestellt wird. Die "SF"-Platten sind an den Berührungsflächen zueinander passend geschliffen, um ein Mauerwerk mit möglichst dünnen Fugen zu erzielen. Die Abführung des Chlors aus den Anodenräumen erfolgte bei dieser ersten Konstruktion nicht aus über die Badoberfläche herausragende Hauben, sondern etwa 25 cm unter der Oberkante der Zelle durch die Rückwand mit Steinzeug-Muffenrohren von 10 cm I.Q. Die Trennwände bestanden aus 15 Teilen, welche mit Nut und Feder verschengenau zueinander passend geschliffen und als "scheitrechte Bügen" gegen die mittlere Schicht der "SF"-Platten in den Längswänden des Bades verspannt eingesetzt wurden.

Diese Konstruktion der Ausmauerung hat sich nicht bewährt, weil die weichen Sterchamolsteine den bei der Erwärmung der "SF"-Platten auftretenden Druck nicht aushielten. Durch das Verdrücken der Sterchamolschichten verlor die innere Ausmauerung ihr Widerlager, wurde undicht, der heiße Elektrolyt durchbrach teilweise den Eisenkasten und lief dann aus. Weiter hat sich die Abführung des Chlors durch die hintere Längswand nicht bewährt: Es traten Undichtigkeiten auf, welche zu einer Korrosion des Eisenkastens führten.

Auf die Oberkanten der Trennwände wurden darauf Hauben aufgesetzt die aus Tonerde-Schmelzzement hergestellt waren, und deren oberer Rand außen durch einen Rahmen aus Winkeleisen verstärkt war. Zur Durchführung der Anodenbündel war in der oberen Fläche der Hauben eine Aussparung von entsprechender Größe mit einem Falz zum

Abdichten der Fuge zwischen Anode und Haube vorgesehen. Die Abdichtung erfolgte durch Einpressen einer starken Asbestschnur in den Falz und vollständiges Ausfüllen des Falzes mit Tonerde-Schmelzzement.

Die Konstruktion der Ausmauerung erhielt sehr bald die noch heute benutzte Form dadurch, daß die drei Innenschichten von "SF"-Platten durch zwei Lagen von Formsteinen aus dem gleichen "SF"-Material ersetzt wurden, welche so angelegt waren, daß zwei gegeneinander arbeitende "scheitrechte Bögen" entstanden. Die Formsteine der inneren Lage sind so geschnitten, daß bei einer Ausdehnung nur ein nach außen gerichtetes Druck entstehen kann. Die Formsteine der äußeren Lage sind in umgekehrtem Sinn geschnitten, üben also bei einer Ausdehnung einen nach innen gerichteten Druck aus. Als Widerlager für die beiden "scheitrechten Bögen" werden Formsteine in den Kanten des Badkastens benutzt. Die Ausmauerung ist für alle fünf Flächen in der gleichen Weise ausgebildet. Dadurch wurde es möglich, zwischen dem Badkasten und der äußeren Formsteinlage auf allen Flächen druckentlastete Taschen von 10 mm Stärke anzubringen, welche zur Isolation mit Schamottesteinen ausgesetzt werden. Nur die Formsteine in den acht Kanten des Bades liegen unmittelbar am Kasten an, sodaß der Kasten aus Eisenblech mit seinen verstärkten, abgerundeten Kanten den gesamten entstehenden Druck aufnehmen muß. Der Badkasten ist weiterhin durch von außen aufgeschweißte T-Misen verstärkt worden. Mit dieser Konstruktion gelingt es, das "Bombieren" der Kästen praktisch zu verhindern.

Um Trennwände aus Schamotte, wie sie vor der Erprobung des "SF"-Materials in größeren Versuchsbädern benutzt worden sind, vor der Zerstörung durch Elektrolyse innerhalb der Schamotte zu schützen, sind die Wände mit porzessartigen, dünnen Platten mit dichtem Scherben belegt worden. Aus solchem Material mit dichtem Scherben lassen sich nur kleinere Stücke anfertigen, welche aber als keilförmige Formsteine nach Art eines "scheitrechten Bogens" zu großen Platten zusammengesetzt werden können, wie sie als Trennwände gebraucht werden. Beide wege zur Herstellung befriedigender Haltbarkeit sind der I.G. Farbenindustrie A.G. durch DRP. 485 290 (1927) geschützt.

Die Verwendung von Trennwänden und der Gesamtaufbau des Bades sind durch DRP. 574 434 (1929) geschützt.

Als Kathoden wurden in diesen ersten Betriebsbädern die während der Versuche erprobten "Rechen"-Kathoden benutzt. Eine Rechenkathode (ähnlich Form 1 ohne Vorbau von 40 mm und nur 950 mm breit Seite 91) für ein Bad mit 15 000 Amp. Belastung besitzt als Arbeitsfläche einen aus 19 vertikal gestellten Stäben von 410 mm Länge, 25 mm Breite und 50 mm Dicke mit Schlitten von ebenfalls 25 mm Breite gebildeten "Rechen" mit einer Gesamtbreite von 950 mm. Die Vertikalstäbe wurden getragen durch zwei Traversen von je 50 mm Höhe und 50 mm Stärke, welche an die zwei Arme des Schaftes angegossen waren. Der Schaft, der die Kathode trägt und die Stromzuführung bewirkt, hat einen Querschnitt von 270 x 50 mm und teilt sich etwa 10 bis 15 cm über dem Niveau des Elektrolyten in zwei Arme von je 150 x 50 mm Querschnitt, deren jeder 125 mm von der Kathodenmitte entfernt ist. Die Kathode war aus Stahlguß hergestellt und wog etwa 260 kg. Bei einer Minetauchtiefe der Trennwand in den

- 88 -

Elektrolyten von 10 - 12 cm befindet sich die Oberkante des Rechens, der 4 cm unterhalb der Trennwand beginnt, 14 - 16 cm unter dem Elektrolytniveau. Der Rechen dieser Kathode wölbte sich bei einer Dauer-temperatur im Betrieb von 720°C schwach von der Anode hinweg in den Kathodenraum, und die beiden Traversen hingen nur wenig in der Mitte nach unten durch.

Als Elektrolyt wurden während der Versuche Schmelzen verwendet, welche $MgCl_2$, KCl , $NaCl$ und $CaCl_2$ in verschiedenen Mengen enthielten. Das $CaCl_2$ wird mit dem abgestochenen Magnesiumchlorid in vom chlorierten Rohstoff abhängigen Mengen eingetragen und reichert sich im Elektrolyten an. Es wurde festgestellt, daß ein Gehalt bis zu 20 % $CaCl_2$ keinen nachteiligen Einfluß auf die Stromausbeute hat. Ein Gehalt an $MgCl_2$ von über 25 % wirkt sich ungünstig auf die Entwicklung des Chlors und seinen Durchtritt durch die Oberfläche der Schmelze aus. $NaCl$ wurde bis zu einem Gehalt der Schmelze von 50 % zugesetzt, ohne daß schädliche Wirkungen beobachtet werden konnten. Für Elektrolyte mit hohem $NaCl$ -Gehalt wurde ein geringerer Gehalt an hochdispersem Mg (Pyrosol) ermittelt, sodaß die Verwendung solcher Schmelzen vorteilhaft ist. KCl hat einen günstigen Einfluß auf die Viskosität des Elektrolyten. Die Durchschnitts-Zusammensetzung des Elektrolyten der Versuchsbäder soll nachstehende Analyse zeigen:

$MgCl_2$	$NaCl$	KCl	$CaCl_2$
%	21,7	38,5	21,7
			16,6 %

Im Betrieb ist die Schmel-Zusammensetzung für ein neu eingeschaltetes Bad etwa: 20 % $MgCl_2$, 50 % $NaCl$, 30 % KCl . Die Anreicherung des $CaCl_2$ erfolgte im Betrieb durch den höheren $CaCl_2$ -Gehalt der Abstiche, sodaß nach einigen Monaten eine Zusammensetzung von etwa folgenden Werten erreicht wird:

$MgCl_2$	$NaCl$	KCl	$CaCl_2$	
%	15	20	20	45 %
Spez.Widerstand 700°C	9900	3000	5250	5250 Ohm. mm^2/m

Aus Zusammensetzung und Werten des spezifischen Widerstandes errechnet sich additiv der spezifische elektrische Widerstand der Badschmelze für 700°C zu 5500 Ohm. mm^2/m .

Der $CaCl_2$ -Gehalt des Elektrolyten würde ständig weiter steigen, wenn nicht beim Schöpfen oder Saugen des Metalls, das täglich einmal erfolgt, und beim Schlümmen der Bäder, das wöchentlich einmal für jede Bad durchgeführt wird, gewisse Verluste an Elektrolyt eintreten würden. Diese Verluste sind aber bei einem Gehalt der Abstiche von etwa 6,0 - 6,2 % $CaCl_2$ noch nicht groß genug, um den Elektrolyten auf einem Maximalgehalt von etwa 50 % $CaCl_2$ zu halten. Es wird deshalb einmal monatlich in der Schmelze jedes Bades der Kalkgehalt analytisch bestimmt und bei Werten über 50 % soviel Elektrolyt aus dem Bad geschöpft, daß durch Einschmelzen von $NaCl$ der Gehalt an $CaCl_2$ in der Restschmelze auf 50 % gesenkt werden kann. Ein 15 000 Amp.-Bad enthält bei normalem Stand et 3000 kg Salzsäschmelze.

- 89 -

- 89 -

Für die Anoden, welche 500 mm unterhalb der Trennwände in einer Breite von 960 mm (Breite des einzelnen Graphitblockes nach dem Hobeln etwa 192 mm) frei im Elektrolyt hängen, errechnet sich, da beide Seiten wirksam sind, eine arbeitende Oberfläche von 96 dm^2 je Bündel, also für die 3 Anoden eines Bades 288 dm^2 .

Für die Rechenkathode ergibt sich als wirksame Oberfläche für Vertikalstäbe und Traversen 29 dm^2 . Alle 6 Kathoden eines Bades haben zusammen 174 dm^2 arbeitende Fläche.

Wenn die Rechenkathode an der Trennwand anliegt, so beträgt der Abstand der arbeitenden Elektrodenflächen: 0,17 m.

Um den Elektrolyten und die Zelle auf einer Arbeitstemperatur von 700°C zu halten, sind, wie erfahrungsgemäß bekannt ist, für die "strahlende Oberfläche" (einschließlich Anoden und Hauben") 0,316 kW je dm^2 erforderlich. Mit dieser Erfahrungszahl lässt sich folgende Berechnung durchführen:

$$\begin{aligned} \text{Strahlende Oberfläche des Bades: } & 0 = 23,2 \times 10,2 = 236,6 \text{ dm}^2 \\ \text{Erforderliche Heizenergie: } & \text{HE} = 236,6 \times 0,316 = 74,8 \text{ kW} \\ & \text{rund } 75 \text{ kW} \end{aligned}$$

Der Widerstand des Bades W_B ergibt sich aus dem Elektrodenabstand $: l$ in m, dem spezifischen Widerstand des Elektrolyten bei 700°C $: s$ in Ohm und der wirksamen Gesamtfläche $: q$ der niedriger belasteten Elektroden als stromdurchflossener Querschnitt in mm^2 . Für das betrachtete Bad sind die betreffenden Werte:

$$l = 0,17 \text{ m}, s = 5500 \text{ Ohm}, q = 288 \times 10^6 \text{ mm}^2.$$

Für den Badwiderstand W_B errechnet sich daraus:

$$W_B = \frac{l \cdot s}{q} = 325 \times 10^{-5} \text{ Ohm.}$$

Aus der erfahrungsmäßig eingesetzten Heizenergie HE lässt sich die Stromstärke J aus der Beziehung ermitteln:

$$\text{HE} = J^2 \times W_B, \quad J = 15100 \text{ Amp.}$$

Aus HE und J ergibt sich die Heizspannung

$$E_H = 4,97 \text{ Volt.}$$

Für die Zersetzungsspannung I ben wir

$$E_Z = 3,2 \text{ Volt}$$

benutzt als Wert, der neben der eigentlichen Zersetzungsspannung die vom Badwiderstand unabhängigen Leitungsverluste enthält. Aus der Summe von Heiz- und Zersetzungsspannung ergibt sich die Badspannung:

$$E = 8,17 \text{ Volt.}$$

Die Gesamtenergie des Bades ist dann

$$J \times E = 123,37 \text{ kW.}$$

Bei einer Stromausbeute von 90 % sollen täglich 148 kg Mg erhalten werden mit einem Bedarf von 20,0 kWh/kg Mg.

Als Stromdichten liegen vor:

$$\text{Anodisch} = 52 \text{ Amp./dm}^2, \text{ kathodisch} = 87 \text{ Amp./dm}^2.$$

Mit dem Streben, den Energiebedarf möglichst herabzusetzen, trat der Wunsch nach größeren Zellen-Einheiten auf. Sehr früh war in Bitterfeld eine Erweiterung der Elektrolyse durch ein zweites System von Bädern mit einer Belastbarkeit von 18 000 bis 20 000 Amp. geplant. Für diese Badtype wurde nicht ein vierter Anodenbündel in der Längsrichtung angelegt, sondern die im "alten", 15 000-Amp.-System benutzte Anordnung wurde um die Abmessung eines Graphitblocks je Anodenbündel verbreitert.

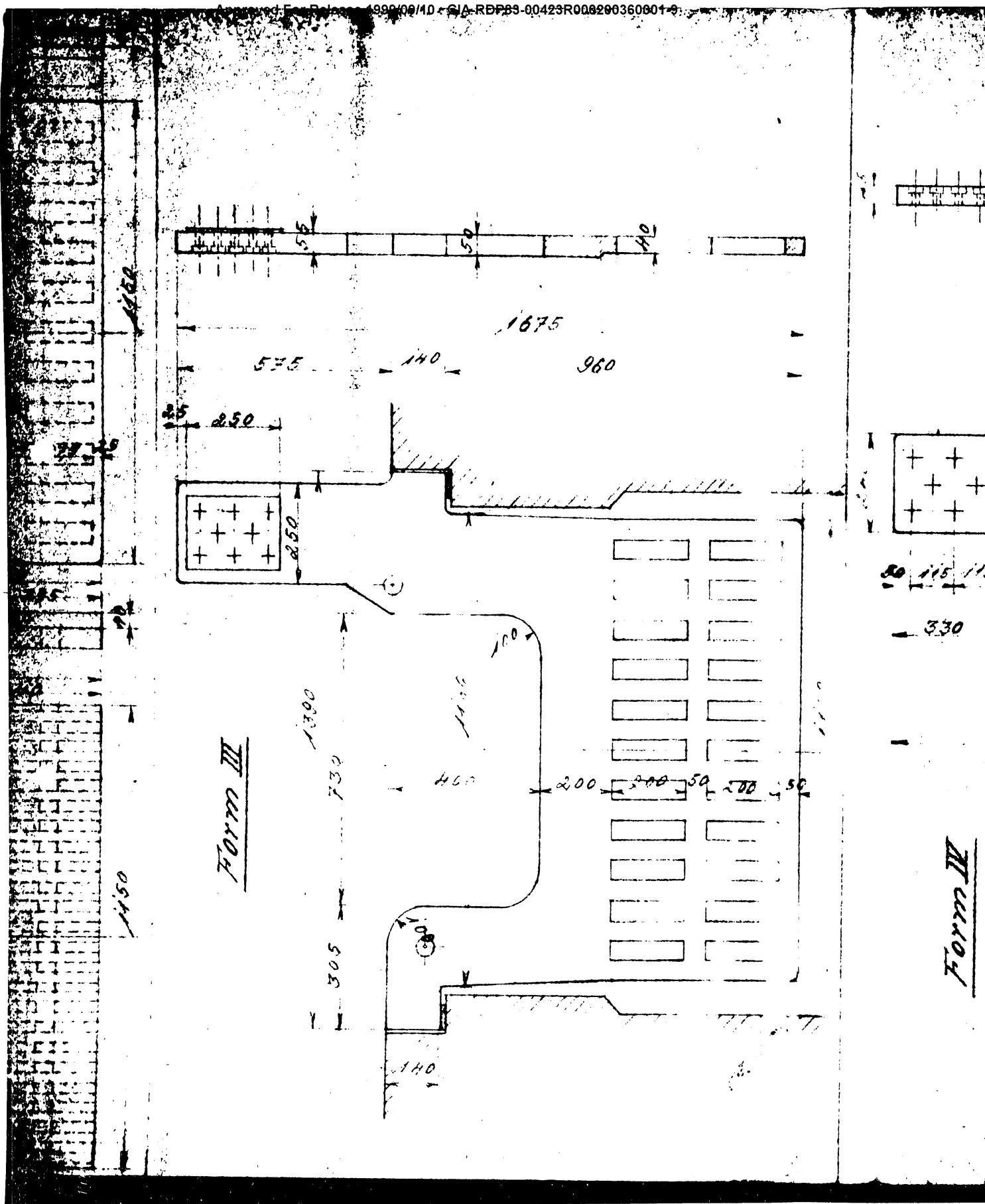
Auf diese Weise ergeben sich die Lichtmaße der Ausmauerung des "neuen" Systems der Bitterfelder Magnesiumelektrolyse zu:

Länge = 2,32 m, Breite = 1,22 m, Tiefe = 1,18 m.
Während die Trennwände des "alten" Systems 12 cm in die Längswände des Bades eingelassen wurden, sind die des "neuen" nur 8 cm tief in die Längswände eingelassen worden, um möglichst an Größe für die drei Einzelteile zu sparen. Gleichzeitig wurde die Höhe der Trennwände von 410 auf 480 mm erhöht, sodaß die Gesamtfläche der Trennwände des "neuen" Systems 1,38 x 0,48 m beträgt. Um die Lebensdauer dieser Wände nicht zu gefährden, durfte ihre Stärke nicht unter 80 mm herabgesetzt werden. Wenn der Energiebedarf erniedrigt werden sollte, so mußte versucht werden, die Breite der Anodenräume herabzusetzen, um den Elektrodenabstand zu verringern und dadurch an Badspannung zu sparen. Dabei war aber weiter die Bedingung aufrecht zu halten, daß die Kathodenräume von anodisch entbundenem Chlor frei bleiben müssen.

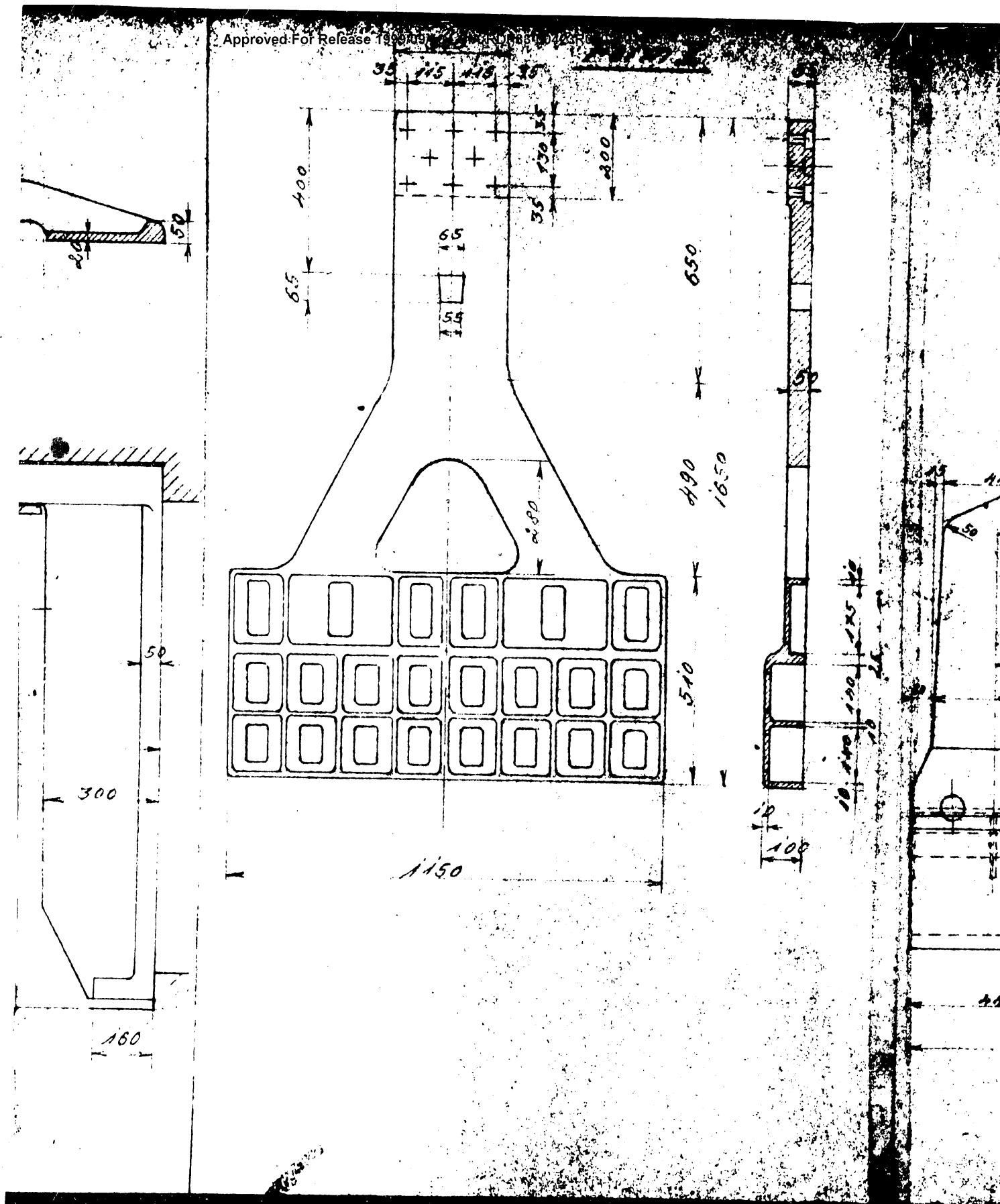
Ein Versuch, die Breite des Anodenraumes in einem Bad des "alten" Systems von 28 cm bis auf 22 cm zu verringern (80) hatte keinen vollen Erfolg. Die Badspannung ging zwar auf 7,2 Volt zurück, jedoch wurde die Temperatur bald zu niedrig, weil dem Bade als einzigem im System kein stärkerer Strom zugeführt werden konnte. Gleichzeitig trat ein Teil des Anodenchloris in die Kathodenräume über, vor allem an die hinteren Enden der Trennwände, also an der Absaugseite; Dieses Austreten des Chlors blieb auch bestehen, also durch Zusammenrücken der Kathoden (Abrücken von den Anoden) die Badspannung wieder auf etwa 8 Volt heraufgesetzt wurde, um die Temperatur des Elektrolyten, welche auf 685°C gesunken war, wieder zu erhöhen. Wie durch direkte Beobachtung festgestellt werden konnte (Anbohren einer Haube), wurden nicht unbeträchtliche Mengen von Metall durch den aufsteigenden Chlorstrom in den Anodenraum hineingezogen, obgleich die Badtemperatur auf 740°C gestiegen war, der Elektrolyt also die ursprüngliche Viskosität wieder erreicht hatte. Die Stromausbeute, welche in dem abgekühlten Bad auf 84,4 % gesunken war, stieg nach dem Anwärmen wieder auf 88,5 % an.

Ohne Ausbeuteverluste ist es jedoch gelungen, die Breite der Anodenräume auf 24 cm herabzudrücken, den Elektrodenabstand also von 17 cm auf 15 cm herabzusetzen.

Ein zweiter Weg, die Badspannung durch Verringerung des Elektrodenabstandes herabzusetzen, ist die Annäherung der arbeitenden Kathodenfläche an die starr eingebaute Anode. Dieser Weg wurde ebenfalls beschritten. Gleichzeitig sollte dabei versucht werden, die Korrosion des Kathodenschafthes herabzusetzen, um wenigstens einen Teil der Kathodenreparaturen einzusparen, welche neben einem Richten des Blattes in der Hauptsache aus einem Auftragen oder Ersetzen korrodiertes Schaffteile (über dem Elektrolytniveau) durch Elektroschweißung beruht. Es wurden sogenannte "Fahnenkathoden" konstruiert und eingebaut. Die Fahnenkathode (vgl. Form IV, Seite 91) besteht aus einem Schafft von 100 x 100 mm Querschnitt, der in das Badmauerwerk eingelassen wird. An seinem unteren Ende trägt der Schafft ein Blatt von 300 mm Höhe, 1220 mm Länge und 20 mm Stärke. An der Unterkante ist das Blatt auf der von der Anode abgekehrten Seite durch einen Wulst auf 50 mm verstärkt. Das freie Ende des



Approved For Release 1996/09/11 :
AMERICAN
INSTITUTE
OF
TECHNOLOGY



Approved For Release 1999/09/10 : CIA-RDP83-00423R00020036

Tutor

卷之三

Approved For Release 1999/09/10 : CIA-RDP83-00423R000200360001-9

Blattes wird in einen Schlitz der Badausmauerung mit einer Tiefe von 50 - 100 mm eingelassen und mit einer Auflagerung von 50 - 80 mm Länge unterstützt. Wegen der zu erwartenden Längenausdehnung beim Erwärmen auf 720 - 750°C wird der Schlitz im Mauerwerk 20 - 40 mm tiefer gemacht, als der Länge des Blattes entspricht. Die Kathode wurde so eingebaut, daß das Blatt 150 mm unter der Trennwand parallel zur Anode in einem Abstand von 12 - 13 cm von ihr verlief.

Die Versuchsbäder zeigten normale Temperatur, hatten eine Spannung von etwa 7 Volt, aber nur Stromausbeuten von 77 bis 89 %. Die Stromausbeute, welche am zweiten Tage nach dem Einschalten der Bäder normale Werte von etwa 90 % erreichte, fiel nach kurzer Zeit stark ab und war durch keine Maßnahme (Änderung der Elektrolytzusammensetzung, da ja beide Elektroden starr eingebaut waren) wieder auf normale Werte zu bringen. Beim Ausschöpfen der Versuchsbäder zeigten sich in jedem Falle starke Verwerfungen der Kathodenblätter, die in einem Bogen, teilweise S-förmig gekrümmmt, mit einem Stück ihrer Länge in den Anodenraum hineinragten, sodaß das gefüllte Metall beim Aufsteigen im Chlor verbrennen mußte. Auch ein Ausglühen bis zu etwa 1000° brachte nach dem Wiedereinbau der Kathoden keine Abnahme der Verwerfungen und keine günstigeren Stromausbeuten. Weiter zeigten sich nach dem Entleeren der Versuchsbäder starke Schäden an in der Nähe des Schaftes liegendem Mauerwerk durch Bildung von Magnesiumsilicid. Diese Kathodenform wurde deshalb wieder verlassen (81, 82).

Es war schon mitgeteilt worden, daß die Kathoden ursprünglich an einem über den Bädern entlanglaufenden Profileisen isoliert aufgehängt waren. Diese Art der Konstruktion war insofern nicht schön, als sie durch die vielen senkrechten Kathodenträger keinen freien Blick über die Elektrolyse zuließ. Beim Suchen nach Möglichkeiten, diesen Nachteil zu beseitigen, wurde eine Kathode in der auf der folgenden Seite gezeichneten Form III konstruiert. Die Zusammenstellung der Kathodenform zeigt nur Kathoden für Bäder von 1,22 m lichter Breite. Die Formen I - III sind auch in Bädern von 1,02 m Breite mit entsprechender Verkürzung verwendet worden. Diese "Schwanenhals"-Kathode, welche vom Badmauerwerk oberhalb des Elektrolytniveaus getragen wird, hat sich wegen ihrer Verwerfungen und wegen Zerstörung der Ausmauerung durch die dicht vor dem Mauerwerk verlaufende Stromzuführung nicht lange halten können.

Die Aufhängung der Kathoden erfolgte am Schaft über der Mitte der Kathodenräume durch Vierkant-Eisen von 50 x 50 mm Querschnitt, welche isoliert von den Anodenhauben getragen wurden. Zu diesem Zweck erhielt der Winkeleisenrahmen an der Oberkante der Haube je zwei einander gegenüberliegende Taschen in der Mitte der Haubennlänge, in welche ein Isolationsstein und das Quadrat-eisen gelegt werden konnten. Um auch die Seitenkathoden in gleicher Weise tragen zu können, wurden neben den Kathodenräumen Seitenwände von der Höhe der Anodenhauben mit in die Badoberfläche eingelassenen Schrauben befestigt. Diese Seitenwände bestanden aus einem Winkeleisenrahmen, in dem an der entsprechenden Stelle ebenfalls eine Tasche zur Aufnahme eines Isoliersteines und des Quadrat-eisens angebracht war. Die Eisenrahmen wurden mit einem Beton aus Tonerde-Schmelzzement und Schamotte ausgefüllt. Die Schäfte der Kathoden sind an den entsprechenden Stellen mit viereckigen Ausschnitten versehen worden, durch welche die Trageisen beim Einbau der Kathode in ein Bad gesteckt werden konnten.

Es sind auch Kathoden von 2 derartigen Quadrat-eisen oder von 2 Rund-eisen getragen worden, indem am Kathodenschaft auf beiden Seiten Nasen angegossen und auf den Hauben bezw. Seitenwänden 2 isolierte Lager angebracht wurden. In jedem Fall war eine Verschiebung der Kathoden in der Längsrichtung des Bades möglich, die es gestattete, durch Vergrößerung des Elektrodenabstandes die Spannung und damit die Elektrolyttemperatur in gewissem Umfang zu erhöhen, und die das Schlämmen der Bäder erleichterte.

Die Änderungen in der Kathodenform waren veranlaßt durch die Verwerfungen der arbeitenden Kathodenflächen. Meist wölbt sich die Mitte der Kathode von der Anode weg in den Kathodenraum hinein. Das ist häufiger dann der Fall, wenn die Mittelkathoden durch an beiden senkrechten Endkanten als Distanzstücke eingesetzte Schieber aus starkem Eisenblech gegeneinander festgehalten werden, wie im Werk Aken gebräuchlich.

Von den gezeichneten Kathoden ist die Form II aus der Form I dadurch entwickelt, daß die Arbeitsfläche 20 mm schwächer gehalten ist um der Kathode ein geringeres Gewicht zu geben. Weiter ist aus dem Rechen ein Gitter geworden, das gegen Verwerfungen stabiler sein sollte. Trotz der kräftigeren Ausführung der beiden Arme des Schaftes, hing auch diese Form schwach nach unten durch (die Stäbe des Gitters stehen nach der Beanspruchung nicht mehr senkrecht, sondern laufen nach oben zu schwach zusammen) und wölbt sich an der Mitte nach dem Kathodenraum zu. Diese Form ist auch erprobt worden in hitzbeständigem Gußeisen von perlitischem Gefüge, teilweise schwach mit Cr oder Mo legiert, unter bewußtem Verzicht auf die Möglichkeit des Richtens und des Auftragens durch Elektroschweißungen an korrodierten Stellen. Auch diese Ausführung verzog sich und wurde am Schaft etwa 10 - 15 cm über dem Elektrolytspiegel angegriffen, wenn auch schwächer als Stahlguß.

In Bezug auf die immer wieder auftretenden Verformungen der Kathoden ist zu berücksichtigen, daß sie bald nach dem Einbau in die Zelle durch innere Spannungen ausgelöst werden können. Zur Verhinderung dieser Möglichkeit sind alle Stahlgußkathoden als "spannungsfreige-glüht" bei den Stahlgießereien bestellt und auch auf die Durchführung dieser Nachbehandlung metallographisch geprüft worden. Solche Verformungen bald nach dem Einbau sind auch selten vorgekommen. Zur Erklärung der nach mehr oder weniger länger Betriebszeit bei fast allen Kathoden auftretenden Verwerfungen kann nur die bei der Arbeitstemperatur des Bades von 720 - 750° auf den Betrag von etwa einem Hundertstel der Kaltfestigkeit herabgesetzte Dauerstandfestigkeit herangezogen werden. Schon das Eigengewicht der Kathode kann also im Laufe der Zeit zu erheblichen Verformungen führen. Diese sind dadurch für ein Magnesiumbad sehr unangenehm, weil sie stets mit Spannungsänderungen, meist mit Erhöhung der Badspannung verbunden sind, welche zu Temperatursteigerung und damit zur Herabsetzung der Lebensdauer der Ausmauerung, besonders der Trennwände, aber auch der Elektroden führt.

In der Form IV ist die "Fahne" der Kathode auch als hohlgossener Kasten ausgebildet worden, doch blieb auch dann eine Verformung nicht ganz aus. Vor allem waren aber die Beschädigungen der Ausmauerung besonders in der Nähe der Stellen nicht tragbar, an denen die Trennwände in die Ausmauerung eingelassen waren.

Um eine Verringerung des Elektrodenabstandes mit den vorhandenen, sich verhältnismäßig wenig verziehenden Kathoden der Formen I und II durchzuführen, wurden in der gezeichneten Weise Vierkanteisen von 40 mm Stärke mit den Stäben des Rechens oder Gitters elektrisch verschweißt und auf diesen Vierkannteisen ein 8 - 10 mm starkes Blech als Arbeitsfläche angeschweißt. Es war schon früher beobachtet worden, daß sich innerhalb des Elektrolyten ein Blech der angegebenen Stärke aus Schmiede-Eisen als Kathode recht gut bewährt. Weiter war beobachtet worden, daß die Verformungen der Kathoden I und II geringer werden, wenn der Rechen oder das Gitter durch einen Schlitz in der Mitte, der auch die Stege des Rechens bezw. den Unter- und Mittel-Steg des Gitters trennt, in zwei Hälften aufgeteilt werden. In der gleichen Weise wurden auch die vorgesetzten Kästen zweiteilig aufgesetzt.

Durch diese Kästen wurde bei an der Trennwand anliegendem Kathodenschaft in Bädern mit einem 24 cm breiten Anodenraum der Elektrodenabstand von 15 cm auf 11 cm verringert. Da der Schaft aber etwa 1 - 2 cm von der Trennwand abstehet, um diese beim Bewegen der Kathoden nicht zu gefährden, so wird praktisch ein Elektrodenabstand von 12 - 13 cm erreicht. Bei diesem Abstand sinkt die Badspannung bei normaler Elektrolytzusammensetzung auf 7,0 - 7,2 Volt und der Energieverbrauch fällt bei einer normalen Stromausbeute von 88 bis 90 % auf etwa 19 kWh/kg Mg.

Durch den auf das Gitter der Form II geschweißten Kasten rückte das Lot durch den Schwerpunkt der Kathode aus dem Schaft und damit aus der Aufhängungsfläche heraus, sodaß angenommen werden konnte, daß wenigstens ein Teil der Verwerfungen auf diesen Umstand zurückzuführen ist. Um diese Möglichkeit zu Verformungen auszuschließen, wurde in Bitterfeld die Kathodenform V entwickelt, deren Schwerpunkt nur 3 mm außerhalb der Mitte des 50 mm starken Schaftes liegt. Die arbeitende Fläche liegt 50 mm vor dem Schaft und ist durch Rippen verstärkt, um Verbiegungen möglichst auszuschließen. Aber auch diese Form hat die Erwartungen nicht voll erfüllt. Durch die schräg in dem Elektrolyten eintauchenden Arme des Schaftes hing die Arbeitsfläche trotz der starken Verrippung in der Mitte schwach nach unten durch und die Fläche wölbte sich zwar schwach, aber wie bei den anderen Formen auch, konkav nach dem Kathodenraum zu.

Im Werk Aken wurde diese Form so geändert, daß der 50 mm starke Schaft sich oberhalb des Elektrolyten so in zwei 30 mm starke Arme teilte, daß diese senkrecht in die Schmelze eintauchten. Weiter wurde das durch Rippen verstärkte Unterteil ganz entfernt. Zum Gewichtsausgleich wurde auf der Rückseite des Schaftes ein Balken angegossen, der 5 senkrechte Rippen trägt, die 60 mm aus der Fläche des Schaftes herausragen und als Träger für ein an siedelektrisch anzuschweißendes, 10 mm starkes Eisenblech dienen, das die eigentliche Arbeitsfläche der Kathode darstellt. Trotz der Gewichtsverminderung und der aufgesetzten Rippen wölbte sich der Querbalken noch durch.

Für mit 30 000 Amp. belastbare Bäder von 3,06 m lichter Länge und 1,42 m lichter Breite mit 4 Anodenräumen von je 20 cm Breite wurde diese Kathodenform bei einer Gesamtbreite von 1,35 m in 3 an einem gemeinsamen Schaft von nur 30 mm Stärke hängende

- 95 -

Einzelkathoden von je 44 cm Breite unterteilt (83). Mit den vor dieser Kathode "Aken" entwickelten "Dreiteilkathoden" sind bereits gute Erfahrungen gemacht worden, sodaß die Form "Aken" wahrscheinlich die Lösung der Kathodenfrage darstellt. Durch den Vorbau dieser Kathode von insgesamt 90 mm Höhe wird bei einer Anodenraumbreite von 20 cm ein Elektrodenabstand von 6 cm erreicht.

Um die Korrosion der Arme des Kathodenschaftes oder die des Schafites selbst möglichst zu verhindern, wurden bei den neueren Kathoden auf den gefährdeten Teilen über dem Elektrolytniveau Kuppen von etwa 6 mm Höhe aufgegossen, welche den Zweck hatten, einem Schutzkitt den erforderlichen Halt an den Stahlgußflächen zu geben. Die Zusammensetzung dieses Schutzkittes ist mit den Erfahrungen entwickelt worden, welche bei der Herstellung von Thermoelement-Schutzrohren gemacht werden sind (vgl. Seite 60). Seine Bestandteile sind: Magnetit, Fe_3O_4 , der in der Fabrik für Magnetitelektroden der I.G. Farbenindustrie A.G., Bitterfeld, anfällt und dort gebrochen und gemahlen wird. Zur Verwendung kommen 2 Körnungen, welche durch nachstehende Siebanalysen gekennzeichnet werden sollen:

Magnetit, grob: Bezeichnung "M, grob"

Sieb-Maschenweite:	4 mm,	DIN-Sieb:	3,0	2,0	1,0	16	30	60	80
Rückstand %	:	9,5				6,0	4,5	18,5	27,5

DIN-Sieb:	100					100			
Rückstand %	:	2,3				Durchgang %:	8,2		

Magnetit, fein: Bezeichnung "M, fein"

DIN-Sieb:	16	30	60	80	100		100		
Rückstand %	:	5	13	37	7	3	Durchgang %:	35	

Feldspat, feinst gemahlen: Bezeichnung "F". Analytische Kontrollen der Zusammensetzung sind nicht erfolgt. Folgende Siebanalyse zeigt die Mahlfeinheit:

DIN-Sieb:	16	30	60	80	100		100		
Rückstand %	:	5	13	37	7	3	Durchgang %:	35	

Graphit, fein gemahlen: Bezeichnung "G", hat folgende Körnungszusammensetzung:

DIN-Sieb:	30	60	80	100		100			
Rückstand %	:	--	0,8	2,0	1,2		Durchgang %:	96,0	

Schamotte-Mehl: Bezeichnung "Sch", ist auf etwa folgende Körnungszusammensetzung aus Schamottebruch verschiedener Herkunft gemahlen:

DIN-Sieb:	12	16	20	30	60	80	100		
Rückstand %	:	16,5	7,0	7,5	16,0	24,5	7,5	2,5	

Durchgang durch DIN-Sieb 100 : 18,5 %.

Die Trockenmischung für den Kathoden-Schutzkitt wird mit Kaliwasserglas von 35° Br streichfähig angerührt, wozu auf 10 Gewichtsteile Trockenmischung etwa 4 - 5 Gewichtsteile Wasserglas gebraucht werden, und mit einem Pinsel in 4 Anstrichen aufgetragen. Die Zusammensetzung der einzelnen Anstriche ist folgende:

- 96 -

- 96 -

1. Anstrich: 2 Gew.T. "M", grob, 1 Gew.T. "M", fein, 2 Gew.T. "F",
2 Gew.T. "Sch".
2. Anstrich: 3 Gew. T. "M,grob", 2 Gew.T. "M,fein", 3 Gew.T. "F",
3 Gew.T. "Sch".
3. Anstrich ————— 3 Gew.T. "M,fein", 3 Gew.T. "F",
3 Gew.T. "Sch".
4. Anstrich ————— 4 Gew.T. "M,fein", 4 Gew.T. "F",
4 Gew.T. "Sch".

Jeder Anstrich darf erst aufgetragen werden, wenn der vorhergehende getrocknet ist und abgebunden hat. Die fertigen Schutzanstriche sind vor Stößen und Schlägen zu bewahren. Nur wenn die Anstriche beim Bewegen oder säubern der Kathoden nicht verletzt werden, bieten sie einen gewissen Schutz gegen die Korrosion des Schaftes und der Tragarme

Die Verwendung eines Schutzüberzuges für den Kathodenschaft war besonders gegeben, als zur Herabsetzung von Belästigungen durch HCl und Cl, an den Bädern auch die Kathodenräume abgesaugt wurden. Es lag nahe, bei Benutzung von Kathoden, welche von auf den Anodenhauben, bzw. den Seitenwänden aufliegenden Quadrateisen getragen wurden, die Rückseite der Kathodenräume bis zur Höhe der Hauben zu verschließen, diesen Raum nach oben durch zwei übereinandergreifende, entsprechend den Kathodenschaften ausgesparte Bleche abzudecken und nach vorn eine schräg liegende, leicht zu öffnende Klappe aus Eisenblech anzubringen. Der Abschluß an der Rückseite dieses Raumes erfolgte durch einen Betonklotz, in welchem bei der Herstellung ein Stück Steinzeugrohr mit einer Muffe einbetoniert worden war. Von dieser Rohrmuffe aus ließ sich durch ein weiteres Stück Steinzeugrohr der Anschluß an ein fest verlegtes Netz aus Eisenrohren bzw. an einen gemauerten Kanal zum Ventilator der Kathodenabsaugung herstellen. Durch diese um die Kathodenschaften herumgreifende Abdeckung erwärmt sich der unter ihr liegende Schaftteil mehr als früher und wurde sehr viel stärker angegriffen. Die Korrosion war an der nach der Absaugung gerichteten schmalen Kathodenfläche am größten und wurde durch einen Wirbel um die Kathodenschaften herum verursacht. Der Luftwirbel entsteht durch Zusammenwirken der horizontal gerichteten Absaugung und des vertikal gerichteten Wärmeauftriebs.

Zur Herabsetzung dieser Korrosion wurden einmal Kathoden mit stromlinienförmigem (statt rechteckigem) Querschnitt des Schaftes benutzt, andererseits an dem die Rückseite des Kathodenraumes verschließenden Betonklotz die Absaugöffnung nach unten (statt bisher nach vorn) herausgeführt und weiter wurden die gefährdeten Stellender Kathoden schäfte durch darübergestülpte Blechhauben mit frischer Luft gespült. Der letzte Weg erwies sich als zu kompliziert, die beiden anderen brachten nur Teilerfolge. Das Überziehen der gefährdeten Stellen des Kathodenschaftes mit Schutzkitt hatte die beste Wirkung. Im Durchschnitt sind die Kathoden aus Stahlguß mit Schutzanstrich nach einer Arbeitszeit von etwa 11 Monaten reparaturbedürftig;

Die zur Ausmauerung der Elektrolysebäder und der Chlorierer benötigten Formsteine und Trennwandteile sind jahrelang ausschließlich vom Thonwerk Biebrich bezogen worden. Als dieses Werk seine Selbständigkeit verlor, mußte eine Minderung der Qualität des gelieferten "SF"-Materials festgestellt werden. Das schlechtere Material zeigte nur unbedeutende Abweichungen in seiner Zusammensetzung von

- 97 -

- 97 -

der früheren guten Qualität, als Hauptunterschied ergab sich für die Steine geringerer Haltbarkeit eine größere Porosität. Über diese Feststellung berichtet die Arbeit (84) und gibt dabei einen Überblick über die konstruktive Entwicklung der Trennwand und über die Großzahl der Versuche, welche zur Auswahl eines geeigneten Materials durchgeführt werden mussten. Mit der Erkenntnis, daß die Zerstörung der Trennwand im arbeitenden Bad, wie auf Seite 84 geschildert, ein elektrolytischer Vorgang ist, war die Möglichkeit zum Auffinden eines für sie geeigneten Werkstoffes gegeben. Als Ursache für die Qualitätsminderung des beanstandeten "SF"-Materials wurde in Ücksprache mit Herren des Lieferwerkes der Wechsel eines keramischen Rohstoffes festgestellt, der durch erneute Versuche kompensiert werden konnte.

Die Laufzeit eines Elektrolyse-Bades beträgt etwa 18 - 19 Monate. Am Ende dieser Zeit sind meist mehrere Trennwände schadhaft. Ein Bad der Bitterfelder Elektrolyse hat eine Lebensdauer von 36 Monaten erreicht. Wie schon gesagt, ist der Zustand der Trennwände entscheidend, der abhängt vom Anheizen und der Gleichmäßigkeit der Badtemperatur und der Höhe des Elektrolytspiegels.

Während die Trennwände eines Bades nach dem Anheizen mit Wechselstrom und dem Umschalten auf Gleichstrom etwa 10 cm tief in den Elektrolyten eintauchen sollen, kann sich während der Laufzeit die Notwendigkeit ergeben, das Niveau des Elektrolyten so weit zu erhöhen, daß die Trennwände etwa 35 bis 38 cm eintauchen. Der häufigste Grund dazu ist die Beschädigung einer der sechs Trennwände des Bades in mittlerer Höhe. In der Arbeit (85) wird der Einfluß der Füllhöhe auf die Stromausbeute untersucht. Es wird festgestellt, daß die Stromausbeute bei niedrigem Niveau des Elektrolyten, also bei geringerer Eintauchtiefe der Elektroden größer ist als bei höherem Elektrolytspiegel. Eine befriedigende Erklärung kann für diese Beobachtung nicht gegeben werden.

Auch die Graphitenoden unterliegen bei der Beanspruchung in den Zellen einer Zerstörung. Der Angriff erfolgt unmittelbar unter oder in der Abdichtung zwischen Anodenhaube und Graphitbündel und zwar so, daß die Form erhalten bleibt, aber das Material weich und porös wird und bei geringer mechanischer Beanspruchung zerfällt. Die Zerstörung des Graphit-Gefüges ist anscheinend die Folge einer teilweisen langsame Oxydation, welche an den Korngrenzen der einzelnen Graphitteilchen stattfindet. Korrosionen an anderen Stellen der Graphitblöcke, aus denen die Anoden zusammengesetzt sind, werden nur außerordentlich selten beobachtet und sind durch Fehler bei der Herstellung der Blöcke oder durch schadhafte Trennwände verursacht. Der während einer durchschnittlichen Lebensdauer einer Anode im Elektrolyten befindliche Teil zeigt nach dem Ausbauen keinerlei Änderung der Form und der Festigkeit, sodass schon Versuche gemacht worden sind, diese etwa 1,00 - 1,20 m langen Stücke durch Graphitnippel miteinander zu verbinden und erneut zu verwenden.

Von der großen Zahl der zum Schutz der Anoden versuchten Mittel hat sich die Imprägnierung mit konzentrierter Phosphorsäure am besten bewährt. Dieses Verfahren ist schon auf Seite 83 erwähnt und ist der I.G. Farbenindustrie A.G. durch D.R.P. 580 190 (1927) geschützt worden. Während unter den Bedingungen im Elektrolysebad Graphitanoden ohne Imprägnierung schon in 1 - 2 Monaten zerstört sind, halten die mit Phosphorsäure imprägnierten im Durchschnitt

- 98 -

8 - 10 Monate. Auch diese Lebensdauer der Anoden läßt, besonders in Anbetracht des hohen Preises für Graphit, noch viel zu wünschen übrig. Deshalb sind immer wieder Versuche durchgeführt worden, den Anoden-schutz noch wirksamer zu gestalten. So wurden die aus der Haube herausragenden Anoden-teile während der Laufzeit mehrmals mit H_3PO_4 an-gestrichen oder auf beiden Seiten des Anodenbündels in Höhe der vor-aussichtlichen Korrosionsstelle quer über das Bündel laufende Graphit-platten von 2 - 3 cm Stärke schwabenschwanzförmig eingelassen. Um das Vorhandensein etwa katalytisch wirkender Schwermetalloxyde in dem zum Abdichten der Fuge zwischen Anode und Haube benutzten Mörtel auszu-schließen, wurden schwermetallfreie Mörtelmischungen, z.B. MgO und Kalis-wasserglas, versucht. Schließlich sind den Mörtelmischungen Phosphate oder H_3PO_4 zugesetzt worden, in der Annahme, daß diese alle im Mörtel vorhandenen, die Zerstörung des Graphits beschleunigenden Stoffe unwirk-sam machen.

In der Arbeit (86) wird über eine größere Zahl von Laboratoriums-versuchen berichtet, in welchen neben Phosphorsäure Alkaliphosphate teilweise unter Vakuum in den Graphit eingebracht wurden, nachdem das Auftragen eines Bitumens mit hohem Erweichungspunkt nicht zum Erfolg geführt hatte. Das Bitumen, das auf eine im Betrieb befindliche Anode auf das aus der Haube herausragende Stück, den Anodenkopf, unter der Stromzuführung aufgebracht worden war, zeigte schon nach 2 Tagen Risse und bröckelte leicht wieder ab. Als Lösungen wurden zur Imprägnierung benutzt: 1) Durch Erwärmen hergestellte Lösungen von 20 g bzw. 30 g $NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$ in 100ccm H_3PO_4 ($D = 1,659$). 2) Lösungen von 100 g $NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$ in 100 bzw. 50 g H_2O , für deren Imprägnation Vakuum verwendet werden muß, um zureichende Mengen des Salzes in den Graphit hineinzubekommen. Die letzte Lösung wurde bei 50°C angewendet. Erhitzt man mit dieser Lösung unter Vakuum getränkte Graphitproben allmählich, so tritt etwas Lösung wieder aus, läuft aber nicht wie die H_3PO_4 ab, sondern bildet einen dünnen Überzug, der wie Rauhreif aussieht. Eine analoge Lösung von $K_2HPO_4 \cdot 3 H_2O$ schwitzt teilweise beim Erwärmen in Tropfen aus. In der Arbeit sind nur die unter den verschiedenen Bedingungen vom Graphit aufgenommenen Mengen der Tränkungsmittel festgestellt, aber keine Korrosionsversuche durch Erwärmen der Proben in einem Luftstrom durchgeführt worden. Der Versuch, den Graphit mit wasserfreien Schmelzen von Phosphaten und Boraten zu tränken, mißlang, weil die Schmelzen den Graphit nicht benetzten.

Schon früher war versucht worden, die Graphitblöcke mit durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Natriumhydroxyd erhaltenen Borsäu-re-Natriumborat-Emailen zu überziehen (87). Bei Korrosionsprüfungen in strömender Luft bei Temperaturen von 400 - 600 war kein Angriff festzustellen, dagegen ging die Emaille bei der Einwirkung von Chlor bei etwa 500°C wahrscheinlich unter Bildung von Borschlorid flüchtig.

Für die Tränkung mit H_3PO_4 wird nochmals untersucht, ob eine Behandlung unter Vakuum gegenüber dem Eintauchen in die Säure bei nor-malem Luftdruck Vorteile in der Widerstandsfähigkeit der Anoden bringt (88). Es wird festgestellt, daß etwa 2/3 der H_3PO_4 im Vakuum sehr schnell aufgenommen wird, daß aber die verhältnismäßig geringe Zunahme der insgesamt imprägnierten Säuremengen beim Warmwerden der Anode im Bade aus dem Graphit wieder austritt, sodas die Vakuumtränkung gegen-über dem üblichen Verfahren keinen Vorteil bringt.

- 99 -

In der Arbeit (89) wird als Träger der Schutzwirkung für die Tränkung der Anoden mit H_3PO_4 die Metaphosphorsäure, HPO_3 festgestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß H_3PO_4 bei etwa $250^\circ C$ unter Wasserabgabe in $H_4P_2O_7$ übergeht und aus dieser unter weiterer Wasserabgabe bei etwa $290^\circ C$ HPO_3 gebildet wird. Die Temperatur der die Stromzuführung übernehmenden Anoden-Köpfe beträgt im Betrieb etwa $300^\circ C$, während das in den Elektrolyten tauchende untere Anodenende etwa $720 - 780^\circ C$ warm ist, sodass in dem imprägnierten Anodenkopf theoretisch nur Metaphosphorsäure zu erwarten ist. In Bohrproben, welche aus den über die Hauben herausragenden Teilen von im Betrieb befindlichen Anoden stammten, konnte durch die für HPO_3 spezifische Eiweißkoagulation die Metaphosphorsäure nachgewiesen werden, gleichgültig, wie lange die Anoden im Betrieb waren. Es wurden mit Probestücken von $3 \times 3 \times 15$ cm des üblichen Anodengraphits Korrosionsversuche durchgeführt, welche von vornherein unter Bedingungen erfolgten ($650^\circ C$, Luftstrom von $38 l/h$), bei denen die mit H_3PO_4 getränkten Proben stark korrodierten. Die Temperaturmessung wurde in einer Bohrung von 7 cm Tiefe in der Mitte des Probestückes vorgenommen. Die Temperatur im Röhrenofen wurde bis zu 36 Stunden auf $650^\circ C$ konstant gehalten und die Graphitproben nach 12, 24 und etl. 36 Stunden auf ihr Aussehen und auf Gewichtsverlust geprüft. Während die ungetränkte Vergleichsprobe schon nach 12 Stunden stark angegriffen ist, zeigen die mit H_3PO_4 getränkten Proben nach 12 Stunden kaum einen Angriff, der aber nach 24 Stunden deutlich erkennbar ist. Eine Behandlung von 36 Stunden führt zu einer weitgehenden Zersetzung der Probe.

Die Imprägnierung mit einer durch Auflösen von 750 g P_2O_5 in 300 cm 3 H_3PO_4 ($D = 1,64$) bei $100^\circ C$ erhaltenen Metaphosphorsäure zeigte bei der Korrosionsprüfung keinen Vorteil gegenüber der Tränkung mit H_3PO_4 .

Weiter wurde zur Tränkung eine von den Chemischen Werken Schönebeck A.G. hergestellte Metaphosphorsäure glaciale, D.Ap.V.5 benutzt, für die folgende vermutliche Zusammensetzung ermittelt wurde:

	HPO_3	H_3PO_4	NaH_2PO_4	
%	57,4	14,4	20,1	%

Der Schmelzpunkt dieser alkalihaltigen Säure lag unterhalb von $200^\circ C$. Bei dieser Temperatur wurden mit ihr Graphitproben 8 bzw. 24 Stunden imprägniert. Die Korrosionsprüfung ergab bei beiden Proben auch nach 36 Stunden Deuer keinen Angriff. Sie zeigten auf der Oberfläche Tropfen einer glasigen Schmelze. Gegenüber dem Ergebnis des vorigen Versuches lässt sich die überraschend gute Schutzwirkung dieser Tränkung nur auf den Alkaligehalt der Säure zurückführen, der nach dem Erhitzen über $250^\circ C$ nur in Form von $NaPO_3$ vorliegen kann.

Zur Nachprüfung dieser Annahme wurden 600 cm 3 H_3PO_4 ($D = 1,64$) mit 100 g NaCl versetzt und auf $150^\circ C$ erhitzt, wobei HCl frei wurde. Die Dichte der erhaltenen Lösung war $D_{20} = 1,95$. Die Imprägnierung erfolgte in 12 Stunden bei $120^\circ C$. Der Korrosionsversuch bestätigte die Annahme der ausgezeichneten Schutzwirkung des $NaPO_3$. Die Proben hatten das gleiche Aussehen und die gleiche Beschaffenheit wie die im vorigen Versuch hergestellten. Ein Versuch mit aus H_3PO_4 und K_2CO_3 hergestellter KPO_3 -haltiger Metaphosphorsäure zeigte bei der Korrosionsprüfung ebenfalls ein sehr gutes Ergebnis,

- 100 -

doch war die Festigkeit der behandelten Proben nicht so groß, wie diejenige der mit NaPO_3 -haltiger Metaphosphorsäure getränkten Stücke. Die Übertragung der ausgezeichneten Ergebnisse der Laboratoriumsversuche in den Betriebsmaßstab ist bisher an der Frage des Gefäßmaterials für die Imprägnierung gescheitert, weil Metaphosphorsäure und ihre Alkalisalze in geschmolzenem Zustand die üblichen Werkstoffe für den Apparatebau außerordentlich stark angreifen. Durch den Krieg mussten weitere Versuche zum Aufinden eines widerstandsfähigen Gefäßmaterials und zur Konstruktion eines Imprägnierungsofens vorläufig zurückgestellt werden.

Über die Möglichkeiten zur Verminderung der Betriebskosten in den Magnesiumelektrolysen des Werkes Aken berichtet die Arbeit (90). Das Werk Aken ist mit Elektrolysebädern ausgerüstet, welche in ihren Abmessungen mit den Bädern des "neuen" Systems der Bitterfelder Elektrolyse übereinstimmen (vgl. Seite 90). Die Betriebskosten hängen ab:

- 1) Vom Verbrauch an MgCl_2 , der sich bei einer Materialausbeute von 96 - 97 % kaum verringern lassen wird.
- 2) Von den Lohnkosten, welche sich durch ein Absaugen des erzeugten Metalls gegenüber dem bisherigen Schöpfen von Hand wahrscheinlich um ein Viertel bis ein Drittel vermindern lassen.
- 3) Von den Reparaturkosten, welche fast ausschließlich von der Haltbarkeit der Trennwände und der Laufzeit der Elektroden abhängen und durch gleichmäßiges Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur vermindert werden können. Über weitere Maßnahmen zur Steigerung der Lebensdauer der Anoden und Kathoden ist schon auf den vorangehenden Seiten dieses Berichtes geschrieben worden.
- 4) Von den Stromkosten, welche durch Gesamtspannung und Stromausbeute bestimmt werden. Die Gesamtspannung setzt sich zusammen aus Spannungsabfall in den Stromzuleitungen und aus Badspannung. Es wird darauf hingewiesen, daß schlechte Kontaktstellen in der Stromzuleitung zu verhältnismäßig hohem Spannungsverlust führen können. Bei konstanter Stromausbeute ist der Energieverbrauch direkt proportional der Badspannung. Aus den Betriebsverhältnissen des ersten Halbjahres 1935 mit einer durchschnittlichen Belastung von 18400 Amp. und einer mittleren Badspannung von 8,15 Volt wird eine Heizenergie von 97,5 kW für eine Badtemperatur von 800° errechnet, wenn die Zersetzungsspannung mit 2,60 V und der Zuleitungsverlust mit 0,25 V eingesetzt wird. (Anmerkung des Referenten: Aus der auf Seite 89 durchgeführten Berechnung ergibt sich für ein Bad mit 283 dm^2 strahlender Oberfläche eine Heizenergie von rund 90 kW für eine Badtemperatur von 750°C). In der Arbeit wird weiter angegeben, daß die Heizenergie für eine Badtemperatur von 680 - 700° 75 kW betragen soll und angenommen, daß bei einer Emballierung des Bades mit Diatomit in etwa der Stärke der auf den Badkasten zur Verstärkung aufgeschweißten Profileisen die Heizenergie bis auf 65 kW herabzusetzen möglich sei. (vgl. Seite 83). Als zweckmäßig zur Verringerung des spezifischen Widerstandes des Elektrolyten wird darauf hingewiesen, den Gehalt an CaCl_2 zu Gunsten von NaCl zu vermindern. Die Möglichkeiten zur Herabsetzung des Stromweges zwischen den Elektroden werden diskutiert. Weiter werden Badspannung und Energiebedarf für ein emballiertes Bad mit einer Heizenergie von 65 kW bei einem Abstand der

- 101 -

- 101 -

arbeitenden Elektrodenflächen von 13 cm, (Durch Kathoden Form III (Seite 91), Trennwände von 7 cm Stärke und einer Breite des Anodenraumes von 22 cm) einem wirksamen Elektrodenquerschnitt von $2,7 \times 10^6 \text{ mm}^2$ und einem spezifischen Widerstand des Elektrolyten von 4165 Ohm. mm^2/m zu 6,45 Volt und 16,0 kWh/kg Mg berechnet. Durch die unter diesen Umständen erforderliche höhere Stromstärke ergibt sich eine größere Metallerzeugung in der gleichen Badzahl. Bei Berücksichtigung aller Faktoren wird eine Kostensenkung von 10 RM je kg Mg geschätzt.

Später ist es gelungen, durch Verminderung des Abstandes der arbeitenden Elektrodenflächen auf 8,0 - 8,5 cm Bäder mit 3 Anoden von je 1350 mm Breite, (7 Graphitblöcke) einer Breite der Anodenräume von 20 cm und einem Vorbau der Kathoden von 7 cm umzubauen, welche bei einer Belastung mit 23500 Amp. eine Badspannung von 6,5 - 6,6, Volt haben (91). Zur Beschleunigung der Umstellung des ganzen Systems wird vorgeschlagen, die Bäder der Reihenfolge ihres Anschlusses an die Stromschienen nach umzubauen, in dieser Reihenfolge eine Hilfsstromschiene zu verlegen, an welche das jeweils zuletzt umgebauten Bad angeschlossen werden kann, um über diese Schiene einen Zusatzstrom von 5000 Amp. von einem Reserve-Gleichrichter in die umgebauten Bäder zu schicken. Bis zum vollendeten Umbau des ganzen Systems können auf diese Weise die geänderten Bäder mit 23400 Amp. und der verbleibende Teil der Bäder mit 18400 Amp. betrieben werden. Mit den zur Zeit der Niederschrift der Arbeit geänderten Zellen wurde eine Stromausbeute von 86 - 87 % erreicht, entsprechend einem Bedarf von 16,6 - 16,8 kWh/kg Mg. Es wird erwartet, daß sich durch weitere systematische Änderung der Kathoden-Anordnung und -Form die Stromausbeute auf 89 - 90 % verbessern und damit ein Energiebedarf von 16,0 - 16,2 kWh/kg Mg erzielen läßt. Verwendet werden sind Kathoden mit kastenartigem Vorbau ähnlich Form I und II. Wird die in der Gleichrichter-Anlage zur Verfügung stehende Gesamtspannung von 560 Volt ausgenutzt, so lassen sich bei der auf 6,6, Volt ermäßigten Badspannung insgesamt 85 statt bisher 70 Bäder mit Strom versorgen. Unter Berücksichtigung, daß jedes geänderte, mit 23400 Amp. belastete Bad statt bisher 170 kg Mg/Tag eine Metallerzeugung von 220 kg/Tag gibt, läßt sich durch den Umbau und das Aufstellen von 15 neuen Bädern in jeder der beiden Elektrolysen des Werkes Aken eine Gesamtsteigerung der Magnesiumerzeugung von 400 Moto Magnesium erreichen.

Mit Bezug auf den Bericht (90) werden in der Arbeit (92) weitere Vorschläge zur Verringerung des Elektrodenabstandes durch Änderung der Badkonstruktion gemacht. In einem Versuchsbad ist auf eine Trennwand verzichtet worden: Die bis auf den Boden der Zelle reichende Kathode ist mit ihrer Stromzuführung tiefer, als bisher versucht, in das Mauerwerk eingelassen. Im Abstand von etwa 8 cm ihr gegenüber befindet sich die in die Zelle von oben eintauchende Graphitenode. Unmittelbar hinter der Anodenfläche, welche der Kathode abgewendet ist, taucht eine nach der Art der Trennwände gebaute Wand in den Elektrolyten ein und unterteilt die Zelle in einen Elektrolyse- und einen Außenraum. Der Elektrolyseraum ist unterhalb des Schmelzspiegels abgedeckt. Die beim Versuchsbad aus "SF"-Material bestehende Abdeckung steigt in Richtung parallel zur Anodenfläche an, um in einem kleinen, durch eine Haube abgedeckten Raum zu enden, in welchem sich Metall und Chlor trennen. Während das Chlor in der üblichen

- 102 -

Weise aus der Haube abgesaugt wird, tritt das Metall durch einen unter dem Schmelzspiegel gelegenen Schlitz in den Außenraum über, wo es abgeschöpft werden kann. Die Versuchszelle hatte eine Stromausbeute von 88 - 90 %. Ein der Versuchszelle entsprechend umgebautes Betriebsbad zeigt sehr starke Korrosionen an der unterhalb des Schmelzspiegels liegenden, ansteigenden Abdeckung des Elektrolyseraumes durch Bildung von Magnesiumsilicid. Zur Konstruktion eines Betriebsbades von hoher Lebensdauer wird deshalb vorgeschlagen, die Kathoden mit dem Boden des Badkastens zu verschweißen, sie statisch stabil auszubilden und so anzurohren, daß Verwerfungen nicht mehr vorkommen können. Es wird dann der Badkasten als Stromzuführung benutzt, und der Badboden kann evtl. durch Einstampfen von Elektrodenmasse oder durch Ausmauern mit Kohlenblöcken hergestellt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, an Stelle von Kathoden aus Stahlguß solche aus Graphit zu verwenden, und diese Graphitkathoden in die Elektrodenmasse des Badbodens einzustampfen. Die Elektroden verlaufen mit ihren Arbeitsflächen senkrecht zur Längsrichtung des Badkastens, wie in den bisherigen Badtypen. Die Kathoden sind unmittelbar über dem Badboden mit Öffnungen zu versehen, durch welche der entstehende Schlamm in die Außenräume treten kann, um dort herausgeschöpft zu werden. Die Kathoden, welche schwächer sein können als die bisher benutzten mit Mittelaufhängen, werden in die Teilungswände eingelassen, welche das Bad, entsprechend der jetzigen Type mit drei Anoden ausgerüstet ist, in 4 Außen- und 3 Elektrolyse-Räume unterteilen. Auf diesen Teilungswänden ruht, in der Richtung der Chlorabsaugung ansteigend die aus Graphit herzustellende Abdeckung des Elektrolyseraumes. Unter dieser ansteigenden Abdeckung sollen Magnesium und Chlor gemeinsam unterhalb des Schmelzspiegels bis zur Rückwand des Bades geführt werden. Dort endet, wie beim Versuchsbad, die ansteigende Abdeckung in einer Haube, aus welcher das Chlor abgesaugt wird, während das Magnesium durch Slitze in den Teilungswänden, welche sich unterhalb des Elektrolytspiegels befinden, in die Außenräume aufsteigen kann. Die Anoden werden von einer Haube getragen und sind dicht durch die ansteigende Abdeckung der Elektrolyseräume hindurchgeführt. Um die beiden Elektrolyseprodukte nicht gemeinsam unter der Abdeckung bis zu der an der Rückseite des Bades gelegenen Absaughaube führen zu müssen, was wahrscheinlich große Stromausbeute-Verluste durch Rückbildung von $MgCl_2$ verursachen würde, werden zwei weitere Vorschläge gemacht: Die aus Graphit bestehende Abdeckung der Elektrolyseräume umgibt die Anode rahmenartig in einem gewissen Abstand. Dieser Rahmen hat im Querschnitt ein Winkelprofil, das mit dem vertikalen Teil parallel zur ~~hängen~~ hängenden Anode verläuft und mit dem horizontalen Schenkel auf den Teilungswänden aufliegt. Auf diesen wagerechten Schenkeln des Graphitprofils ruhen, über die Breite des Bades von einer Reihe von Horizontal-schlitzten unterbrochen, die Wangen einer Abzugshaube, welche die Anode trägt. Der Schlitz zwischen dem vertikalen Schenkel der Abdeckung des Elektrolyseraumes und der Anode liegt ebenso wie die Horizontalschlitzte zwischen dem wagerechten Schenkel des Graphitprofils und den Haubenwangen, unterhalb des Elektrolytspiegels. Durch den Vertikalschlitz müssen Metall und Chlor zusammen aufsteigen. Das Chlor tritt durch den Schmelzriegel hindurch in die Absaughaube, während das Magnesium durch die Horizontalschlitzte in den Haubenwangen zum Außenraum aufsteigen kann.

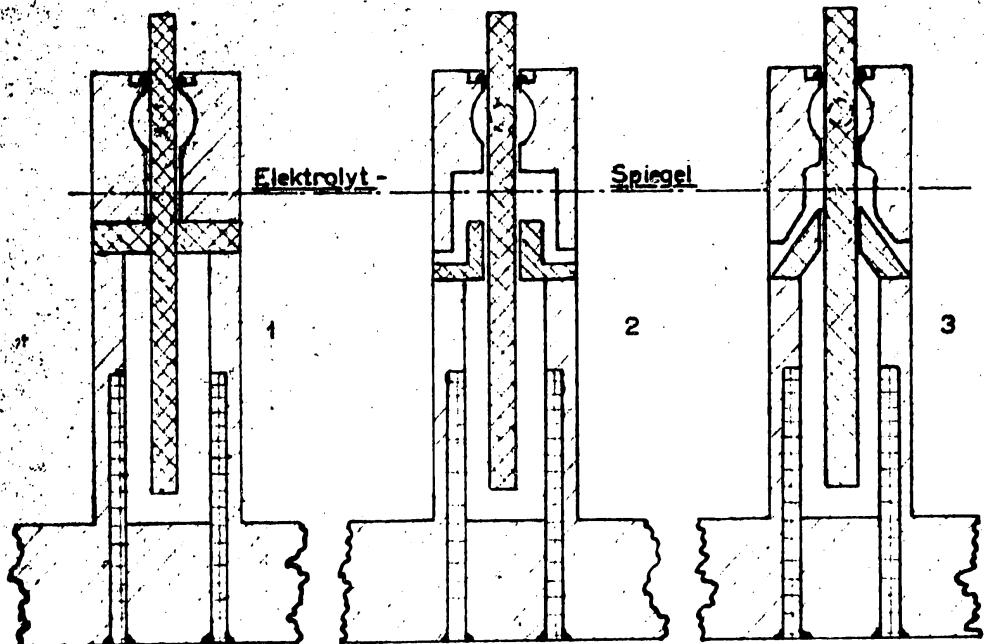
Der zweite Vorschlag ist sehr ähnlich. Er unterscheidet sich nur durch die Ausbildung des den Elektrolyseraum abdeckenden Graphitprofils. Es hat an Stelle des Winkelprofils im Querschnitt die Form eines Schrägdaches, dessen First mit senkrechten Schnitten abgetrennt ist. Durch die entstandene Öffnung tritt mit einem gewissen Abstand von den beiden schrägen Dachteilen die Anode in den Trennungsraum für Metall und Chlor aus. Die Wange der Anodenhaube bildet gegen die dachförmige Abdeckung des Elektrolyseraumes Horizontalschlitz, durch welche das Metall in die Außenräume treten kann.

Zum besseren Verständnis dieser Beschreibung sind die 3 Vorschläge auf der folgenden Seite skizziert.

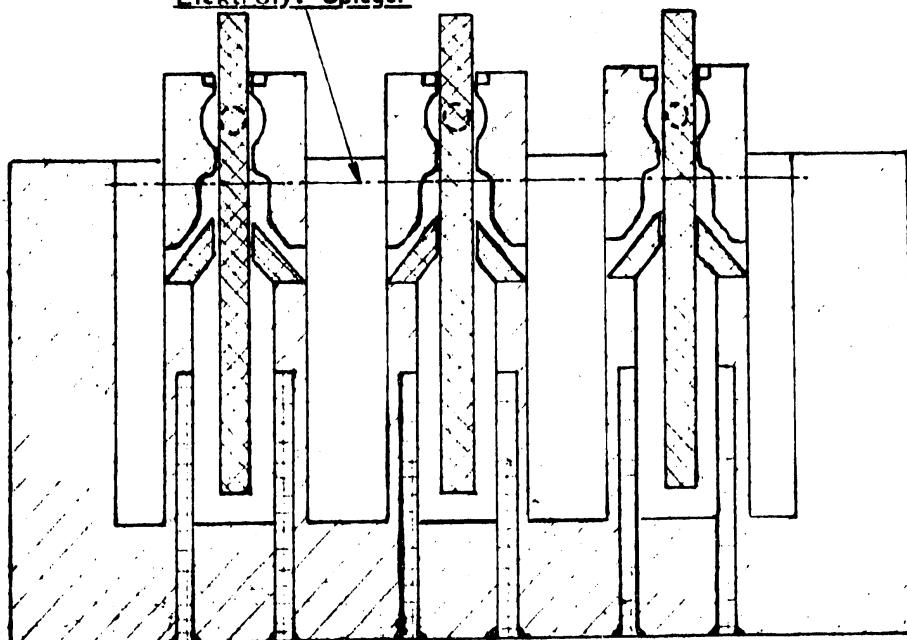
Als Vorteile der Konstruktion werden angegeben: 1) die Möglichkeit, den Abstand der arbeitenden Elektrodenflächen weiter zu verkleinern. 2) Der Fortfall der Kathodenreparaturen. 3) Die Möglichkeit, die Tiefe des Bades zu vermindern, um dadurch geringere Anlagekosten und geringeren Graphitverbrauch durch kürzere Anoden erreichen zu können. Dem Referenten ist bisher über die Durchführung einer solchen Konstruktion in einem Betriebsbad nichts bekannt geworden. Läßt sich mit einem Betriebsbad die im Bericht für die Versuchszelle angegebene hohe Stromausbeute erreichen, so ist es zum Erhalt einer befriedigenden Lebensdauer des Bades unbedingt notwendig, durch besseren Schutz der Graphitanoden auch den Anodenwechsel während der Badlaufzeit auszuschalten, damit Beschädigungen der dachförmigen Abdeckungen der Elektrolyseräume, ebenso wie Versetzungen der Durchtritts-Schlitz durch abbrechende Anodenblöcke vermieden werden.

Im Sommer 1935 traten in der Bitterfelder Elektrolyse starke Störungen im Gang einiger Bäder auf, die sich durch Steigerung der Badspannungen und damit der Badtemperaturen kennzeichneten und zeitweilig zum Eintreten des normalerweise sehr seltenen Anodeneffektes und zum katastrophalen Abstürzen der Stromausbeute bis zu Extremwerten von 62,5 % führten (93). Als Grund für diese Erscheinungen ergaben Analysen von Elektrolytpräben aus den betroffenen Bädern einen Gehalt an CaCl_2 von etwa 64 %. Zur Abhilfe wurde soviel Schmelze ausgeschöpft daß je Bad 200 kg NaCl und 100 kg KCl eingetragen und aufgeschmolzen werden konnten. Vom folgenden Tage an erreichte die Stromausbeute im Mittel wieder 88,5 %, um vom 10. Tage nach dem Eintrag von Alkali-chlorid allmählich auf 78,5 % wieder abzusinken. Ein neuerlicher Eintrag von NaCl und KCl erhöht die Stromausbeute schlagartig auf 88,6 %. Um die obere Grenze des zulässigen Gehalts an CaCl_2 im Elektrolyten festzustellen, wird für ein neu eingeschaltetes Bad, das keine die Stromausbeute irgendwie beeinflussende Schäden hat, bei einem CaCl_2 -Gehalt von 43,7 % die tägliche Stromausbeute durch Schöpfen des Metalles von Hand ermittelt. Das Bad hat während 2 Wochen eine mittlere Stromausbeute von 91,3 %. Am 15. Versuchstag werden durch Eintrag von wasserfreiem CaCl_2 51,5 % erreicht. Die Stromausbeute steigt während der folgenden 17 Tage auf 92,8 % im Mittel. Am 33. Tag wird nochmals CaCl_2 eingetragen und der Gehalt des Elektrolyten an CaCl_2 auf über 56 % gebracht. Ein weiterer Eintrag am 52. Versuchstage erhöhte den CaCl_2 -Gehalt auf 58,6 %. Während dieses 22 Tage mit einem mittleren Gehalt von 57,3 % CaCl_2 hat das Bad eine durchschnittliche Stromausbeute von 91,8 %. Am 53. Versuchstage gelang es, durch Eintragungen von insgesamt 660 kg CaCl_2 (in Portionen von jeweils 220 kg mit Wartezeiten von etwa 14 Stunden zum erreichen einer normalen

Zusammenfassender Bericht Dr. Schorre
Dr. A. Schmidt: Vorschläge zur Änderung der Konstruktion (92) Seite: 104
der Magnesium-Elektrolyse Bäder



Elektrolyt-Spiegel



Keramisches Material Graphit Stahlgut

Badtemperatur nach dem Aufschmelzen des in festem Zustand eingetragsenen CaCl_2) einen Gehalt von 67,4 % zu erreichen. In den Wartezeiten wurde das Bad vor Eintrag der nächsten Trommel CaCl_2 jeweils geschöpft und nach dem Eintrag gut durchgerührt. Es zeigten sich prompt die früher beobachteten Erscheinungen: Fortlaufend alle 15 Minuten Steigerung der Badspannung auf über 18 Volt, Anstieg der Badtemperatur bis zu 875°C am 57. Tag, Absinken der Stromausbeute auf etwa 80 %. Ein Eintrag von 200 kg NaCl und 100 kg KCl am 58. Versuchstage brachte den CaCl_2 -Gehalt auf 54,4 %. Während der folgenden 10 Tage erreichte die Stromausbeute bei einem mittleren CaCl_2 -Gehalt von 56,2 % den Durchschnittswert von 93,6 %. Die Höchstgrenze des im Elektrolyten zulässigen CaCl_2 -Gehalts scheint demnach bei 60 % zu liegen. Während der Zeit erhöhten CaCl_2 -Gehalts und abgesunkener Stromausbeute war der Anfall an Schlamm auf die doppelte Menge des normalen Anfalls von 33 - 38 kg/Tag erhöht. Sofort nach dem Eintrag der Alkalichloride und nach dem Erreichen eines CaCl_2 -Gehalts unter 60 % fiel die tägliche Schlamm-Menge auf den niedrigen Wert von 33 kg ab.

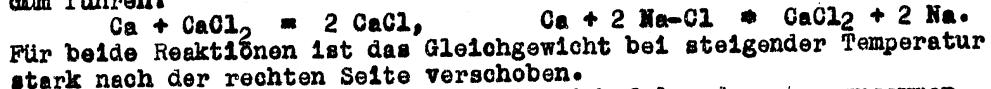
Die trotz hohen CaCl_2 -Gehalts (56,2%) erhöhte Stromausbeute bestätigt eine schon früher gemachte Beobachtung, daß für das Aufsteigen des Mg im Elektrolyten ein Gehalt von mindestens 30 % CaCl_2 wegen seiner hohen Dichte in der Badschmelze erwünscht ist.

In dem Bericht (94) werden die Vorgänge bei der Elektrolyse eines an MgCl_2 weitgehend verarmten Elektrolyten untersucht, in welchem die Hauptbestandteile also CaCl_2 neben NaCl und KCl sind. In diesem Falle ist bei dem geringen Unterschied der Normalpotentiale von Ca und Na eine gemeinsame Abscheidung beider Metalle wahrscheinlich. Innerhalb des Elektrolyten eines Magnesiumbades sind die Elektrodenräume praktisch nicht abgetrennt, sodaß bei der hohen Löslichkeit des Na von etwa 5 % in CaCl_2 -haltigen NaCl-Schmelzen bei 700 - 800°C und der starken, großen Mengen Ca erforderlichen Bildung von CaCl eine hohe Wiedervereinigung der Elektrolysenprodukte zu erwarten ist, die Chlor-entwicklung also stark abnehmen muß. Diese Annahme wird durch Beobachtungen des Betriebes bestätigt, wonach beim "Brennen" eines Bades (Na-Teilchen, welche im Kathodenraum an die Oberfläche der Schmelze gestiegen sind, verbrennen mit knatterndem Geräusch in der Luft) die Menge des entwickelten Chlors stark zurückgeht.

In der Arbeit wurden, mit einem Gehalt von 8 - 9 % MgCl_2 , beginnend, Salzschmelzen mit wechselndem Verhältnis von CaCl_2 zu NaCl in einem etwa 5 kg Schmelze fassenden Quarzriegel als Zelle bis weit über die vollständige Verarmung an MgCl_2 elektrolysiert. Für eine Belastung mit 25 Amp. waren die Abmessungen der Elektroden so gewählt, daß eine Stromdichte von 40 Amp./ dm^2 erreicht wurde. Das gebildete Chlor wurde in einem als Trennwand benutzten Quarzrohr von 50 mm l.0 gesammelt und durch eine der beiden vorhandenen, zur analytischen Kontrolle umschaltbaren Absorptionsysteme abgesaugt. Jedes Absorptionssystem bestand aus 2 hintereinander geschalteten, mit 4n-KOH gefüllten Intensivwaschflaschen. Vor der Verzweigung der Ableitung zu den zwei Paaren von Intensivwaschflaschen passierte das Chlor einen mit Glaswolle gefüllten Trockenturm, der evtl. mitgerissene Badschmelze zurückhielt. Den Waschflaschen nachgeschaltet war eine mit n/10 KJ-Lösung gefülltes Prüfgefäß. Mit dieser Apparatur wurde die anodische Stromausbeute in Abständen von 30 Minuten bestimmt und gleichzeitig die Badschmelze auf ihren MgCl_2 -Gehalt untersucht.

Nach dem Einschalten der Zelle bleibt die Stromausbeute bis zur vollständigen Zersetzung des im Elektrolyten befindlichen H_2O niedrig, steigt dann aber schnell auf 90 % an. Entsprechend der konstanten Stromstärke sinkt der $MgCl_2$ -Gehalt fast linear ab. Ist der $MgCl_2$ -Gehalt bis auf 1,5 - 1,0 % abgesunken, so tritt unter Rückgang der Cl_2 -Entwicklung ein merklicher Spannungsanstieg auf. Gleichzeitig beginnt Na in kleinen Perlen aufzusteigen oder als Dampf an der Schmelzoberfläche zu verpuffen. Abhängig vom absoluten Gehalt an $CaCl_2$ zeigt nun die weitere Elektrolyse verschiedenen Verlauf: Bei einem Gehalt über etwa 20 % $CaCl_2$ tritt in der Zeit-Kurve anodische Stromausbeute eine Unstetigkeit ein, die mit starken Spannungsschwankungen verbunden ist. Die Chloorentwicklung hört erst Stunden, nachdem das $MgCl_2$ vollständig aus der Schmelze verschwunden ist, auf. In Schmelzen mit einem geringeren Gehalt als etwa 20 % $CaCl_2$ tritt in den Zeit-Stromausbeute-Kurven an Stelle der Unstetigkeit ein deutliches Minimum auf, die Cl_2 -Entwicklung hört nicht vollständig auf, sondern es werden um so größere Anteile von Na und Cl, abgeschieden, je niedriger der ursprüngliche $CaCl_2$ -Gehalt der Schmelze war. Der Rückgang der anodischen Stromausbeute und die Ausscheidung von Na bei noch vorhandenen geringen $MgCl_2$ -Gehalten wird mit der Verarmung an Mg' in der Nähe der Kathode erklärt, welche durch Neuzufuhr von Mg-Ionen nicht schnell genug ausgeglichen werden kann, so daß Na und Ca in immer stärkerem Maße zum Stromtransport herangezogen werden. Während nun aber die Mg-Abscheidung in der Zelle irreversibel ist, werden Na und Ca in der Schmelze gelöst und durch das Anodenchlorid zurückgebildet.

Um das Verhältnis der Abscheidung von Na und Ca festzustellen, wurden Überführungsvermessungen durchgeführt an $MgCl_2$ -freien Schmelzen mit 50 bzw. 10 % $CaCl_2$. Beim Fehlen eines Diaphragma trat in der $CaCl_2$ -reichen Schmelze nur sehr geringe Chloorentwicklung ein, während die $CaCl_2$ -arme Schmelze starke Chloorentwicklung zeigte. Wurde ein Diaphragma benutzt, so war die Chlorabscheidung aus beiden Schmelzen stark. Das in allen Fällen gebildete Metall enthielt 99,3 - 99,5 % Na. Für abgeschiedenes Ca sind 2 Reaktionen möglich, die zum Verbrauch des Calcium führen:



Das Ergebnis der Versuche lässt sich folgendermaßen zusammenfassen: Primär scheidet sich aus $CaCl_2$ -reichen Schmelzen Ca, aus $NaCl$ -reichen Schmelzen Na ab. Während die Na-Abscheidung auch ohne Diaphragma und trotz Auflösung im Elektrolyten bis zum Sättigungswert ziemlich irreversibel verläuft, ist die Ca-Abscheidung fast vollständig reversibel durch die mit großer Geschwindigkeit verlaufende Bildung von Calciumsubchlorid. Ist die Sättigungsgrenze für $CaCl_1$ erreicht und wird die Rückbildung zu $CaCl_2$ durch ein Diaphragma verhindert, so tritt die Umsetzung mit $NaCl$ in den Vordergrund. In jedem Fall ist das Kathoden-Produkt fast ausschließlich Na, das im Kathodenraum aufsteigt und verbrennt, sodass das ihm entsprechende Chlor anodisch zur Abscheidung kommt.

Werden Ca und Na direkt an der kathodisch polarisierten Mg-Schicht entladen, so kann das Mg theoretisch 16,8 % Ca und etwa 1 % Na unter Legierungsbildung aufnehmen. Bei den beschriebenen Ver-

- 107 -

suchen wurden maximal 7,68 % Ca und 0,15 % Na im Mg gefunden, während im technisch erzeugten Mg Höchstwerte von 4,2 % Ca und 0,02 Na festgestellt werden konnten.

In der Arbeit wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Bildung von nicht zu einer einheitlichen Metallschicht zusammenlaufenden, sondern fischrogenartig, in einzelnen, zum Teil sehr feinen Perlen sich ansammelndem Magnesium, dem sogenannten "Jungmetall", unmittelbar mit Elektrolysevorgängen zusammenhängt und nicht auf einen Gehalt an Mn und Si im abgestochenen Magnesiumchlorid zurückgeführt werden kann. Es wird vielmehr angenommen, daß das "Jungmetall" durch Umsetzung des $MgCl_2$ mit elektrolytsich gebildetem Ca oder Na entsteht.

Im Werk Aken war festgestellt worden, daß im Laufe des Jahres 1939 aus dem Metall der Elektrolyse (Rohmagnesium) zunehmende Mengen von Badschmelze und salzhaltigen Metallrückständen in der Gießerei angefallen waren, deren Abtrennung und Aufarbeitung eine beachtliche Mehrarbeit für den Gießereibetrieb neben erheblichen Metallverlusten darstellten (95). Die im Rohmagnesium an die Gießerei abgegebenen Salzmengen sind von etwa 3 - 4 % vom Gewicht des salzfreien Metalls in den Jahren 1935 bis 1938 auf einen Maximalwert von 10 % im März des Jahres 1940 gestiegen. Statistische Nachprüfungen, welche sich auf die Beschafftheit und die Zusammensetzung der in die Chlorierer eingetragsenen Formlinge, auf die Tageserzeugung an Magnesiumchlorid, auf die Zusammensetzung der jeweils aus dem Rohmagnesium erschmolzenen Legierungen erstreckten, ließen Rückschlüsse auf die Ursache des hohen Salz- und damit Rückstands-Anfalls nicht zu. Lediglich die chemische Analyse von Proben typischen "Jungmetalls" zeigte ein Ansteigen des Mn-Gehalts auf etwa dem fünffachen Wert gegenüber von kompaktem Metall.

In einer weiteren Arbeit über die gleiche Frage (96) wird nachgewiesen, daß die eigentliche Ursache für den erhöhten Gehalt an Badschmelze im abgelieferten Rohmagnesium der erhöhte Anfall von Jungmetall in den Bädern der Elektrolyse ist. Diese verstärkte Jungmetallbildung läuft parallel mit dem zunehmenden Einsatz von Magnesiumoxychlorid als Hauptrohstoff, sodas also ein direkter Zusammenhang zwischen der Verarbeitung von Oxychlorid und dem Salzgehalt im Rohmagnesium besteht.

Die Bildung von Jungmetall lässt sich weitgehend durch geringe Zusätze von Fluoriden zum Elektrolyten herabsetzen. Es genügt bereits ein Gehalt von 0,2 - 0,5 % F in der Badschmelze, um die Entstehung von Jungmetall zu verhindern und damit den Salzgehalt im abgelieferten Rohmagnesium auf tragbare und konstante Werte von 2,5 - 3,0 % bezogen auf salzfreies Metall herabzusetzen. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, daß die einzelnen Perlen des Jungmetalls von dünnen Oxydhäuten umgeben sind, welche wahrscheinlich durch einen Gehalt an H_2O oder an OH-Gruppen in aus dem Oxychlorid hergestellten $MgCl_2$ verursacht werden. Als Trägers des Fluors wird Kryolith benutzt, aber auch NaF und CaF_2 versucht. Während NaF eine ähnliche Wirkung zeigt wie Kryolith, tritt bei Verwendung von CaF_2 , die Wirkung erst nach einigen Tagen und nicht ganz so stark wie bei Kryolith ein. Das sich im wasser- bzw. essigsäure-unlöslichen Anteil der Badschmelze als MgF_2 . Ein Fluorid-Verbrauch tritt im Bad nicht ein, vielmehr nimmt

✓ gesamte Fluor, gleich welches Fluorid zugesetzt worden ist, findet

- 108 -

der F-Gehalt entsprechend den täglich entfernten Schmelzmengen nach der Verdünnungsregel ab, sodaß bei täglicher Entnahme von 90 kg Badschmelze aus den 4000 kg Elektrolyt enthaltenden Bädern in 40 Tagen der Fluorgehalt auf 0,15 - 0,10 % absinkt und dann seine Wirkung nachläßt. Es ist deshalb vorteilhaft, durch Nachtragen von etwa 30 kg Kryolith nach jeweils 5 - 6 Wochen den F-Gehalt wieder auf den Ausgangswert von 0,5 % zu bringen. Bei der Untersuchung des Einflusses, welchen ein Kryolithzusatz auf die Vorgänge im Elektrolysebad hat, werden folgende Feststellungen gemacht:

- 1) Durch den Zusatz von 1 % = 40 kg Kryolith steigt der Al-Gehalt des Rohmagnesiums am folgenden Tag auf etwa 0,4 %, fällt aber bis zum übernächsten Tag auf Werte unter 0,05 % Al.
- 2) Der Zusatz von 1 % Kryolith ermöglicht sprungartig den Salzgehalt des abgegebenen Magnesiums auf 2,5 - 3,0 % vom salzfreien Metall.
- 3) Das Rückstandsmetall, das am Ende des Giebens wegen der Gefahr des Mitlaufens vom Salz nicht mehr vergossen, sondern mit dem Salz in Krätzepfannen aufgegossen wird, besteht nicht mehr in der Hauptsache aus nicht zusammenhängendem Jungmetall, sondern läuft nach Zusatz von Kryolith zur Badschmelze zu großen, linsenförmigen Metallteilen zusammen, welche nach ihrem Erstarren von dem noch flüssigen Salz abgehoben und direkt als Abfälle wieder eingeschmolzen werden können.
- 4) Erhöhungen der Badspannung und der Temperatur scheinen durch Kryolith-Zusatz nicht verursacht zu werden.
- 5) Die Stromausbeute, welche seit Beginn der Verarbeitung von Oxychlorid deutlich abgesunken ist, läßt sich durch Zusatz von 1 % Kryolith um durchschnittlich 5 - 6 % steigern.
- 6) Der Verbrauch an abgestocherem $MgCl_2$ je kg Mg ist durch Kryolithzusatz von 4,6 - 4,7 kg auf unter 4,3 kg $MgCl_2$ /kg Mg gefallen.
In der Arbeit wird berechnet, daß dieser geringere Bedarf an $MgCl_2$ nach Zusatz von Kryolith genau dem Mehreinsatz entspricht, welcher für die, durch die Erhöhung der Stromausbeute um 5 - 6 % anfallende Metallmenge erforderlich ist, sodaß also die Mehrerzeugung außer der Ausgabe für Kryolith keine weiteren Kosten verursacht. Diese Mehrerzeugung entspricht für das Werk Aken 1000 to Mg im Jahr im Werte von 1,2 Mio RM, für welche nur etwa 100 to Kryolith im Werte von 50.000 RM aufzuwenden sind.
- 7) Während der Verwendung von Kryolith liegt die Menge des Schlammes etwa 10 - 20 % niedriger. Gleichzeitig geht die im Schlamm vorhandene Metallmenge von normal etwa 5 - 6 Gew.% Mg auf 1 - 2 % zurück.
- 8) Während der 4 Monate, in denen Kryolith in die Bäder eingetragen wird, kann ein nachteiliger Einfluß auf die Haltbarkeit der Ausmauerung nicht festgestellt werden.

In einer weiteren Arbeit (97) wird über Versuche berichtet, durch "dispersierend" wirkende Zusätze künstlich "Jungmetall" zu erzeugen. Aus Analysen des Jungmetalls gegenüber kompaktem Metall aus demselben Bade ergeben sich als "dispersierend" wirkende Zusätze: Mn und Si, welche im Jungmetall in etwa 5 - 6-facher Menge des Gehaltes vom kompakten Magnesium vorliegen. In den Kathodenraum eines Bades wird ein kastenförmiger Behälter aus Eisenblech eingehängt und in ihm eine Badschmelze von "Idealzusammensetzung" aufgeschmolzen:

	$MgCl_2$	$CaCl_2$	KCl	NaCl	
%	11,5	39,1	15,9	33,1	%

Nach Erreichen einer Temperatur von 760°C werden 9,4 - 9,6 kg Reinmagnesium eingetragen und bis zum Wiederaufsteig der Temperatur auf 760° gewartet. Danach wurde mit einem vertikal arbeitenden Rührer 1 Minute lang Metall und Schmelze intensiv gerührt und nach einer Ruhezeit von 1 Minute, in welcher die Temperatur kontrolliert wurde, das schwimmende Metall so exakt als möglich als kompaktes Metall von der Salzschmelze abgegossen. Der im Kasten verbliebene Rest wurde in einen Eisenkübel gegossen. Im Augenblick, in welchem das Metall in diesem Einkübel erstarrt war, wurde der Kübelinhalt durch ein vorgewärmtes Sieb DIN 9 gegossen. Das als Rückstand auf dem Sieb verbliebene "unkomakte" Metall wurde in fließendem Wasser, dann mit Methanol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Unter genau gleichen Bedingungen wurden zuerst einzeln, bei weiteren Versuchen gleichzeitig, Zusätze von Mn (0,45%), Si (0,49%), (%-Angaben bezogen auf eingewogenes Metall), weiter MgO (2 bzw. 5%, bezogen auf eingetragene Salzschmelze) gemacht. Als Ergebnis dieser Versuche stellt der Bericht fest:

- 1) Zusätze von Mn oder Si bewirken einen deutlichen Mehranfall von unkompaktem Metall.
- 2) Besonders stark tritt die Bildung unkompakten Metalls durch gleichzeitigen Zusatz von Mn, Si und MgO auf. Sie erreicht die fünffache Menge der vorigen Versuche.
- 3) auch bei den ungünstigsten Bedingungen, welche für 2) angegeben werden sind, gelingt es, durch einen Zusatz von CaF₂ das gebildete unkomakte Metall vollständig zum Zusammenfließen zu bringen.

Die Arbeit (98) berichtet über Versuche, in welchen neben Na₃AlF₆ andere Fluoride, und zwar AlF₃, CaF₂, MgF₂ und NaF auf ihre Wirkung zur Verhinderung der Bildung von Jungmetall in der gleichen Weise geprüft wurden, wie für die Arbeit (97) beschrieben. Das Ergebnis dieser Versuche lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- 1) als "dispersierend" wirkender Zusatz wurden in das geschmolzene Metall 4,0 Ge.% MgO (bezogen auf Salzschmelzen), 0,46 Gew.% Mn und 0,49 Gew.% Si (beide bezogen auf eingewogenes Mg) eingerührt. Alle Fluoride ergaben, in einer Menge von 2 Gew.% (bezogen auf Salzschmelze) zugesetzt, Mengen von 9 - 15 % des insgesamt eingewogenen Metalls in Form unkomakter, durch Dekantieren von der Salzschmelze nicht trennbarer Magnesiumteile.
- 2) Das unkomakte "Rückstands"-Metall bildet abhängig vom angewendeten Fluorid zusammenhängende Bladen oder Brocken neben wechselnden Mengen sehr feinen "Jungmetalls" aus. In der Richtung steigender Jungmetallbildung ergibt sich folgende Reihe: NaF, MgF₂, Na₃AlF₆, AlF₃ und CaF₂. Bei Verwendung von CaF₂ fällt also der ganze durch Dekantieren von der Salzschmelze nicht abtrennbare Metallrest in Form von "Jungmetall" an. Analytisch kontrollierte Zusätze von CaF₂ zum Elektrolyten wirken in Bezug auf die Gesamtmenge des von der Badsschmelze nicht abtrennbaren Metalls so gut, daß der Einsatz anderer Fluoride kaum lohnend erscheint. Wegen des Al-Gehaltes des erzeugten Mg werden Al-Fluoride zweckmäßig nicht verwendet.
- 3) Auch CaF₂-Zusätze von nur 1 - 0,3 % vom Gewicht der Badsschmelze zeigen schon volle Wirksamkeit.

Zum betriebsmäßigen Einsatz von Flüsspat werden folgende Versuche durchgeführt: Aus 6 Elektrolysebädern mit fluoridfreiem Elektrolyten wird das Metall abgesaugt und unter Abtrennung des salz-

- 110 -

haltigen Vor- und Nachlaufes in einen Gießereitiegel abgedrückt. Das sich aus dem Vor- und Nachlauf noch abscheidende Metall wird von der Salzschorze "abgekämmt" und zu der Hauptmenge in den Gießereitiegel gegeben. Als Gegenversuch werden 6 Elektrolysebäder mit fluorfreiem Elektrolyten von praktisch derselben Zusammensetzung, wie beim ersten Versuch, in den Tiegel des Saugwagens abgesaugt, in welchem 3,7 kg Flußpat vorgelegt waren. Mit dem Metall wurde in genau gleicher Weise verfahren, wie beim ersten Versuch. Die Auswertung der Versuche in der Gießerei ergibt folgende Zahlen:

Versuch 1 ohne CaF₂:Versuch 2 mit CaF₂:

Salzgehalt des Rohmagnesiums:	7,5 %	4,5 %
Gehalt an Rückstandsmetall:	13,5 %	0 %

Im Jahre 1937 werden Versuche durchgeführt, um das Magnesium aus den Bädern der Elektrolyse durch Absaugen zu entnehmen, nachdem es bisher von Hand aus den Kathodenräumen geschöpft worden ist (99). Im Magnesiumbad ist das Absaugen gegenüber den Bädern der Aluminium-Elektrolyse erschwert. Während sich das Aluminium beim Absaugen etwa 300°C über seinem Schmelzpunkt befindet, weil mit der Metallentnahme meist gewartet wird, bis das betreffende Bad "funkt", d.h. bis Anodeneffekt eintritt, steht für das Magnesium nur eine Temperatur von 80 - 100°C über dem Schmelzpunkt zur Verfügung. Die Saugvorrichtung muß deshalb vorgewärmt werden, damit das Metall nicht erstarrt. Weiter sammelt sich das Aluminium an einer Stelle des Badbodens, während das Magnesium aus 4 Kathodenräumen gesaugt werden muß.

Als Widerstand zur Heizung des Saugrohres wird das 3/4" starke Eisenrohr selbst benutzt, das aus Stabilitätsgründen von einem weiteren Tragrohr umgeben ist. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren ist mit Schemotte-Leichtsteinen ausgefüllt. Von der Abdichtung des Saugrohres im Deckel des Metallkübeln wird durch ein Kabel die Verbindung mit einer Anode eines Haftbarbades hergestellt. Beim Eintauchen des Absaugrohres in den Kathodenraum, aus dem das Metall entnommen werden soll, wird das Ende des Absaugrohres durch das Magnesium mit der Kathode leitend verbunden, sodaß an beiden Enden des Rohres eine Spannungsdifferenz von 15 Volt besteht und ein entsprechender Teilstrom zum Anheizen des Saugrohres fließt. Das Saugrohr ist schwenkbar in einem Rahmen befestigt, der sich durch 4 Spindeln heben oder senken läßt. Nach dem Absenken dichtet das obere Ende des Saugrohres mit einer Eisenhalbkugel gegen einen auf dem Metallkübel vakuumdicht aufgeschraubten Rohrstutzen ab. Auf diese Weise läßt sich das Saugrohr über das aus der Haube herausragende Anschlußende der Anode hinwegheben, wenn der auf einem Elektrokarren stehende Metallkübel zum nächsten Kathodenraum verfahren werden soll. Am unteren Ende des Tragrohres ist isoliert ein Blechkasten so befestigt, daß er sich mit einer Zahnstangen-Winde um etwa 30 cm heben oder senken läßt. Bei in einem Kathodenraum eingesenktem Blechkasten läßt sich die Höhe seiner Oberkanten mit der Winde von Hand so regulieren, daß das Metall möglichst frei von Badschmelze in den Kasten hineinfließen kann. Im unteren Teil des Kastens endet ein mit ihm fest verbundenes Rohr, das sich teleskopartig über das Absaugrohr hinwegschieben läßt, sodass die Ansaugöffnung sich immer an der richtigen Stelle des Kastens befindet, gleich auf welche Höhe der Kasten durch Betätigung der Winde eingestellt worden ist. Die beim Absaugen im hinteren Teil des Kathodenraumes verbleibenden Metallreste werden mit einer Kartze in den Kasten gebracht. Um die Reihe der Bäder läuft eine

- 111 -

- 111 -

an Elmo-Wasserringpumpen angeschlossene Vakuumleitung, welche an jedem zweiten Bad mit einem Anschlußstutzen mit Innenkonus versehen ist. Dieser Anschlußstutzen ist bei Nichtbenutzung durch einen Stopfen leicht zu verschließen, der bei Gebrauch herausgezogen und durch das Anschlußstück eines flexiblen Metallschlauches ersetzt wird. Das andere Ende des Schlauches läßt sich durch ein gleiches konisches Anschlußstück mit dem Metallkübel verbinden.

Zum Entkleeren des Metallkübels wird das Saugrohr angehoben und der Saugrohrstutzen auf dem Deckel des Kübels mit einem Stopfen verschlossen. Gleichzeitig wird der Blindflansch eines durch den Deckel bis fast zum Boden des Kübels reichenden Rohres entfernt und an seiner Stelle ein Rohrkrümmer von etwa 100 Winkelgraden befestigt. Wird der Metallkübel jetzt unter geringen Überdruck (0,2 atü) gesetzt, so steigt zuerst die mitgesaugte Badschmelze hoch, welche abgetrennt wird. Dann folgt das Metall, das entweder in einen Absatzkübel oder direkt in einen Tiegel der Gießerei gedrückt wird.

Der Metallkübel hängt in einem ausgemauerten zylindrischen Gefäß, dessen Mauerwerk eine Heizwicklung vom Vorheizen des Kübels trägt. Der Saugwagen hat sich gut bewährt.

In der Bitterfelder Magnesiumelektrolyse sind 1937 monatlich etwa 50 t Badschmelze folgender Zusammensetzung angefallen, für welche damals keine direkte Verwendung bestand:

	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaCl	
%	7,3	36,4	24,6	31,4	%

In der Arbeit (100) wird untersucht, ob sich unter bestimmten Bedingungen durch Lösen mit Wasser bei guter Ausbeute an festem Salz das CaCl₂ entfernen läßt. Durch einfaches Lösen gelingt es nicht, verwendbare Salzgemische zu erhalten. Werden die in dieser ersten Stufe anfallenden Salze aber anschließend in einer zweiten Stufe mit NaCl-Lösung gedeckt, so ergeben sich brauchbare Endsalze, aus denen aber auch das MgCl₂ bis auf einen Restgehalt von 0,1 % herausgelöst worden ist. Dagegen läßt sich durch Fällen einer Lösung mit Bittersalz (MgSO₄.7 H₂O) das CaCl₂ beseitigen. Die CaCl₂-freie Lösung enthält in % des eingesetzten Salzes: 94,7 % des MgCl₂, 82,8 % des KCl und 82,4 % des NaCl. Die entstandene Lösung läßt sich evtl. mit einem Zusatz von normaler Chlormagnesiumlauge ohne weiteres an deren Stelle verwenden.

Im Werk Aken fällt zur gleichen Zeit eine Schmelze der Zusammensetzung von etwa:

	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaCl	
%	10	40	22	28	%

in Mengen von rund 200 t monatlich. Die Arbeit (101) schlägt zur Aufarbeitung eine Behandlung der feingemahlenen Badschmelze mit filtrierter Umpumpsäure aus der Chlorierung von ca. 240 g/l HCl durch 8-stündigiges Röhren in der Kälte vor. Wird der Salzrückstand über Pe-Ca-Gewebe (Kunstseide aus Polyvinylchlorid) filtriert, mit sehr wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet, so wurden in % der eingesetzten Badschmelze mit einer Ausbeute von rund 50 % wiedergewonnen: 68 - 78 % MgCl₂, 4 - 6 % CaCl₂, 71 - 72 % NaCl, 61 - 63 % KCl.

- 112 -

- 112. -

In getrocknetem Zustand hat sich das Salzgemisch als Ersatz für entweserten Carnallit zur Abdeckung brennenden Magnesiums bewährt.

Weil die in der Literatur bekanntgewordenen Werte der Leitfähigkeit für die reinen Salze, welche für die Magnesiumelektrolyse unmittelbar interessieren, für den Grundwert a bis zu 40 % und für den linearen Temperaturkoeffizienten b bis zu 300 % streuen, werden die Werte der spezifischen Leitfähigkeit dieser Salze neu bestimmt. Weiter ist die für binäre Salzsäume nachgewiesene Eigenschaft, daß sich ihre spezifische Leitfähigkeit als additive Funktion der spezifischen Leitfähigkeit der beiden Komponenten darstellt, ohne Nachweis einer Gültigkeit auf das bei der Magnesiumelektrolyse vorliegende Vierstoffsystem übertragen worden. Es wird deshalb für eine Reihe von interessierenden Salzgemischen die Leitfähigkeit gemessen und mit den berechneten Werten verglichen. Die in der Arbeit (102) beschriebenen Messungen werden nicht in einem der üblichen Laboratoriumsapparate zur Leitfähigkeitsbestimmung durchgeführt, sondern es wird eine aus "SF"-Steinen gemauerte, nach außen durch Sterchamolsteine gut isolierte, in einem Holzkaaten stehende Zelle benutzt, in welcher sich die den Querschnitt des genau parallelepipedischen Troges vollständig bedecken den Elektroden aus 10 mm starkem Eisenblech in einem Abstand von genau 20 cm gegenüberstehen. Bei einer Füllhöhe der Zelle von 10 cm entsteht ein stromdurchflossener Querschnitt von 1 dm^2 .

Die Methode der Messung besteht darin, bei polarisationsfreiem Stromdurchgang den an einer Elektrolytsäule von bekannten Abmessungen auftretenden Spannungsabfall zu messen und mit dem Ergebnis der Messung den Widerstand nach dem Ohmschen Gesetz zu berechnen. Durch die den Zellenquerschnitt voll bedeckenden Elektroden ist es möglich, die für die Meßmethode grundlegende Forderung eines genau definierten homogenen Feldes parallelgerichteter Stromlinien zu erfüllen.

Weiter entfällt bei der angewandten Methode die Unsicherheit des Einflusses der Gefäßkapazität, welche zur Einstellung eines einwandfreien Tonminimums in bestimmtem Verhältnis zur Leitfähigkeit stehen soll. Der zur Messung erforderliche Wechselstrom von 50 Perioden wurde ohne Zwischenschaltung von Regelwiderständen einem von 7 Volt aufwärts stufenlos regelbaren Transistor entnommen.

Zu Beginn der Messung wird die Zelle zur gleichmäßigen Durchwärmung mit heißer Badsschmelze gefüllt und mit einem Strom von etwa 150 Amp. in 16 - 20 Stunden heiß gefahren. Dann wird die zum Anheizen benutzte Badsschmelze ausgeschöpft und die Wände der Zelle und die Elektroden mit der in einem Silitstabofen niedergeschmolzenen, zu messenden Salzsäume abgespült. Das Abspülen muß evtl. wiederholt werden; dann wird die Zelle vollständig leergeschöpft und mit der zu messenden Salzsäume bis zur richtigen Höhe gefüllt. Nun wird das Bad auf die höchste Temperatur aufgeheizt, bei welcher gemessen werden soll. Auf dieser Temperatur wird das Bad durch Einregulieren des Stromes während 20 Minuten konstant gehalten. Die Messung erfolgt dann durch nochmaliges genaues Einregulieren der Stromstärke und Ablesen des zwischen den Elektroden vorliegenden Spannungsabfalls. Dann wird durch Erniedrigung der Stromstärke oder durch vorübergehendes, vollständiges Ausschalten des Stromes die Temperatur auf die nächstniedrige Temperaturstufe abgesenkt, bei welcher

- 113 -

eine Messung erfolgen soll. Die einzelnen Vorgänge wiederholen sich in gleicher Weise, bis die Messungsreihe für die vorgesehenen Temperaturen durchgeführt ist.

Als Fehlerquellen werden diskutiert:

- 1) Im Voltmeter-Stromkreis wird ein induktiver Widerstand der Zuleitungen durch Verdrillen der Drähte weitgehend ausgeschaltet. Im Hauptstromkreis werden alle Leitungen möglichst kurz und ohne Schleifen verlegt.
- 2) Wie die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit derselben Schmelze bei verschiedener Stromstärke ergibt, tritt keine über den Fehlergrenzen der Messung liegende Abnahme der Leitfähigkeit ein. Da die Leitfähigkeit mit wachsender Stromstärke bei Vorliegen von Skineffekt abnehmen müste, sind messbare Wirkungen eines Skineffektes nicht vorhanden.
- 3) Die zwischen Haupt- und Voltmeterstromkreis bestehenden Stromverzweigung verursacht keine Fehler. Der Widerstand des Fades beträgt maximal 0,15 Ohm, während der Widerstand des Voltmeters im benutzten 30-Volt-Mebereich 10 000 Ohm beträgt. Bei einem Gesamtstrom von 150 Amp. fließen nur 0,0023 Amp. = 0,0015 % vom Gesamtstrom im Voltmeterkreis.
- ~~4)~~ Die beiden Elektroden haben einen Gesamtwiderstand bei 750°C von 175×10^{-6} Ohm, sodaß bei einer Belastung von 150 Amp. in ihnen ein Spannungsabfall von 26×10^{-3} Volt entsteht. Dieser Wert ist kleiner als Ablesegenauigkeit und kann vernachlässigt werden.
- 5) Eine Polarisation ist bei Wechselstrom um so sicherer ausgeschaltet, je höher die Frequenz ist. Für Messungen in Schmelzfluß-Elektrolyten ist nach Angaben von Drosbach (Z.Elektrochem. 42 (1936) 67) eine Frequenz von 50 Per./sek. ausreichend. Beim Ausschöpfen der Schmelze überziehen sich die Eisenelektroden – welche unverändert bleiben, so lange sie von der Schmelze bedeckt sind – mit einer dünnen Oxydschicht. Um Widerstandsänderungen zu verhindern, wird nach dem Auswechseln und dem Anheizen des neuen Elektrolyten ein vorgewärmtes Paar blanker Elektroden vor dem Messen in die Zelle eingesetzt.
- 6) Die geringe Kapazität der Zelle von 0,2 hat keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Messungen, weil der Spannungsabfall ohne äußere Widerstände direkt an den Elektroden gemessen wird und die Gefäßkapazität bei der kräftigen Bauart der Zelle sich nur durch Änderung der Tiefe des Elektrolyten verändern kann. Das Elektrolyt-Niveau ist aber leicht zu kontrollieren und konstant zu halten.
- 7) Da die Heizung der Zelle durch den Strom sehr gleichmäßig über den ganzen Querschnitt erfolgt, so können Temperaturdifferenzen bei der zureichenden Wärme-Isolierung der Zelle nur an der Oberfläche des Elektrolyten und an den Elektroden eintreten. Kontrollabmessungen haben die Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung und das Zureichen eines Konstanthaltens der Temperatur während 20 Minuten ergeben. Die Einstellung der Temperaturregelmäßigkeit erfolgt schneller bei der Abkühlung als beim Aufheizen; deshalb höchste Meßtemperatur bei Beginn einer Meßreihe;

Die Messungen ergeben für reine Salze als Grundwert a und Temperatur-Koeffizient b in der Gleichung:

$$L = a + b \cdot 10^{-3} (t - t_1)$$

folgende Zahlen:

Selz:	t	a	b
NaCl	850	3,63	3,6
KCl	800	2,36	4,1
CaCl ₂	800	2,09	5,0

Für MgCl₂ können die als richtig von Biltz und Klemm (Z.Physik.Chem. 110(1924)318) bestimmten Werte

MgCl ₂	729	1,05	1,7
-------------------	-----	------	-----

benutzt werden, wie ein Vergleich mit der Messung eines Abstiches mit 89,0 % MgCl₂, 4,1 % CaCl₂ und 0,9 % NaCl und 5,0 % KCl rechnungsmäßig ergibt.

In den untersuchten Salzgemischen wurde der KCl-Gehalt konstant gehalten. Geändert wurde einmal die Menge an MgCl₂, welche einer Schmelze mit konstantem Verhältnis NaCl : CaCl₂ zugesetzt wurde, und andererseits das Verhältnis NaCl : CaCl₂ bei konstantem Gehalt an MgCl₂. Die Ergebnisse der Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Mit steigendem Gehalt an schlechtleitendem MgCl₂ sinkt die Leitfähigkeit linear ab. Die Isothermen: Leitfähigkeit - Gehalt MgCl₂ verlaufen linear. Auch die Isothermen der Leitfähigkeit bei wechselndem Verhältnis NaCl : CaCl₂ verlaufen linear. Die Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzgemischen ergibt sich also additiv aus den Einzel-Leitfähigkeiten der Komponenten auch für die untersuchten Vierstoffsysteme.
- 2) Die Geraden aus der gemessenen Leitfähigkeit und der Temperatur verlaufen parallel, obgleich MgCl₂ den kleinsten und CaCl₂ den größten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzt. Der mittlere Temperaturkoeffizient der Salzschrmelzen b liegt bei 4,5.
- 3) Die gemessenen Werte der Leitfähigkeit liegen für alle Salzschrmelzen etwas tiefer als die berechneten Werte. Für Betriebsrechnung sind die mit den obengenannten Einzelwerten additiv berechneten Werte der Leitfähigkeit von Salzschrmelzen wegen der geringen Unterschiede von den gemessenen Werten durchaus vertretbar.
- 4) Unter der Bedingung, daß der Elektrolyt für die Magnesiumgewinnung zum Erhalt eines zureichenden Dichteunterschiedes von Badschrmelze und Metall etwa 30 % CaCl₂ enthalten soll, stellt eine Schmelze der Zusammensetzung:

MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	
14,5	14,0	31,5	33,4	%

den technischen Elektrolyten mit optimalem Wert der Leitfähigkeit dar. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 720°C : 2,0 Ohm⁻¹. Der Wert der Leitfähigkeit kann bis auf 1,6 Ohm⁻¹ sinken, wenn im Elektrolyten gleichzeitig hohe Gehalte von MgCl₂ und CaCl₂ vorliegen.

Für ein mit 23 500 Amp. belastetes Bad der Akener Elektrolyse wird auf Grund einer Reihe von Messungen die Energie- und Wärme-Bilanz in der Arbeit (103) berechnet.

- 115 -

Ist die direkt an den Elektroden gemessene Gesamtspannung eines vom Strom J durchflossenen Elektrolysebades : E , so ist, wie schon auf Seite 89 ausgeführt, die Gesamtenergie $J \times E$ zusammengesetzt aus der Heizenergie HE und der Zersetzungsentzerrung $J \times EZ$. Für die Heizenergie HE besteht die Beziehung: $HE = J^2 \times WB$, wenn WB der gesamte Ohmsche Widerstand des Bades ist. Daraus ergibt sich für die Aufteilung der Gesamtenergie:

$$J \times E = J \times EZ + J^2 \times WB.$$

Die Heizenergie läßt sich auf einfache Weise dadurch bestimmen, daß ein Bad mit Wechselstrom auf eine festgelegte, konstante Temperatur geheizt wird. Nach dem Erreichen des Temperaturgleichgewichtes wird die Energienahme mit einem Leistungszähler gemessen. Die mit Wechselstrom gemessene Heizenergie dürfte mit großer Annäherung derjenigen Energie gleich sein, welche das Bad beim Arbeiten mit Gleichstrom auf derselben Temperatur hält. Diese Messungen wurden bei Badtemperaturen von 650°C , 700° und 740° an einem etwa 2 Monate mit Gleichstrom im Betrieb befindlichen Bade so durchgeführt, daß das Bad auf Wechselstrom geschaltet und die genannten Temperaturen durch Regelung der Heizspannung eingestellt wurden. Zur Erzielung eines Temperaturgleichgewichtes wurde 24 Stunden gewartet und dann während eines Zeitraumes von 2 - 3 Stunden bei konstanter Temperatur die Energienahme gemessen. Die Messung erfolgte durch einen über einen Meßwandler arbeitenden Leistungszähler. Bei der Spannungsmessung, welche unmittelbar an den Elektroden erfolgte, wurden die Voltmeterleitungen verdrillt, um induktive Blindwiderstände zu verhindern.

An den Wechselstrommessungen sind folgende Korrekturen anzubringen:

Durch die pro Bad und Stunde bei einer Belastung mit 23 500 Amp. entstehende Chlormenge von 28,5 kg wird bei einer Austrittstemperatur von 265°C eine Energie von 1,01 kW je Stunde abgeführt. Dieser Energiebetrag ist der Wechselstrommessung zuzufügen, denn sie muß beim Arbeiten mit Gleichstrom zum Aufrechterhalten des Temperaturgleichgewichts zusätzlich aufgebracht werden.

Zum Heizen mit Wechselstrom werden über die normale Zahl der Elektroden zwei Hilfslektroden zur Zuführung des Wechselstromes in das Bad eingehängt. Durch sie wird ein Wärmeverlust verursacht, der beim Arbeiten mit Gleichstrom nicht auftritt. Für den Querschnitt der beiden Hilfslektroden von $0,018 \text{ m}^2$ lassen sich Werte berechnen, welche mit steigender Temperatur wachsen. Sie sind zur Übertragung auf Gleichstrombetrieb von der Wechselstromspannung zu subtrahieren.

Bei der Wechselstrommessung ergeben sich dadurch geringfügige Abweichungen vom Arbeiten mit Gleichstrom, daß die durch den Eigenwiderstand der Elektroden bei Gleichstrombetrieb entstehende Stromwärme in Fortfall kommt, weil bei Wechselstromheizung der Strom über zwei Hilfslektroden zugeführt wird. Bei Heizung mit Wechselstrom in den Köpfen der Graphitanoden durchgeführte Temperaturnmessungen wiesen aber so geringe Unterschiede gegenüber den bei Gleichstrom-betrieb

- 116 -

- 116 -

gemessenen Werten auf, daß darauf verzichtet wurde, eine weitere Korrektur anzubringen.

Für die mit Wechselstrom gemessene und in der angegebenen Weise auf Gleichstrombetrieb korrigierte Heizenergie werden folgende Werte gefunden:

Heizenergie in kW bei :	650°C	700°C	740°C
+ Mit Wechselstrom gemessen :	57,60	71,30	79,30
+ Korrektur (Anodenchlor) :	1,01	1,01	1,01
- Korrektur (Hilfselektroden) :	0,54	0,60	0,64

Auf Gleichstrom korrigiert : 58,07 71,71 79,67 kW.

Nach Abschluß der Messung der Heizenergie wurde das Bad wieder in die Gleichstromserie eingeschaltet und nach 24-stündigem Warten bei einer Belastung von 23 500 Amp. die Badspannung EB zu 6,36 Volt (Durchschnittsspannung im ganzen System mit 71 im Betrieb befindlichen Bädern je Bad 6,40 Volt) festgestellt, und die Temperatur zu 730°C ermittelt.

$$\text{Aus diesen Werten ergibt sich: } J \times E = 149,5 \text{ kW}$$

$$\text{Heizenergie HE} = J^2 \times W_B \text{ (730°C interpoliert)} = 76,5 \text{ "}$$

$$\text{Also Zersetzungsergie } J \times E_Z = 73,0 \text{ kW}$$

Aus dem Wert für die Zersetzungsergie ergibt sich die Zersetzungsspannung EZ = 3,11 Volt. Als Wert für die Heizspannung ergibt sich aus:

$$\frac{HE}{J} = E_H, E_H = 3,26 \text{ Volt.}$$

Diese Heizspannung ist aufzuteilen in den Spannungsabfall, der in den Anoden, in den Kathoden und in der Badschmelze entsteht. Die Berechnung ergibt:

Für den Spannungsabfall in den Anoden = 0,47 Volt.

" " " " Kathoden = 0,09 "

" " " " der Badschmelze = 2,70 "

Weiter wird durch Division: Spannungsabfall im Elektrolyten durch Badbelastung in Amp. gefunden der Widerstand des Elektrolyten

$$W_s = 115 \times 10^{-6} \text{ Ohm. Aus der Beziehung } W_s = \frac{l \cdot s}{q} \text{ lädt}$$

sich bei bekanntem W_s , l und s der stromdurchflossene Querschnitt q berechnen. Aus der chemischen Analyse einer aus dem Versuchsbad entnommenen Probe des Elektrolyten ergibt sich additiv aus den Einzelwiderständen der Komponenten der spezifische Widerstand des Elektrolyten zu: $s = 4600 \text{ Ohm.mm}^2/\text{m}$. Der Elektrodenabstand wird im Bade zu: $l = 0,08 \text{ m}$ gemessen. Für q ergibt sich $320 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$.

Zur Berechnung einer Energiebilanz ist ein als Mittel aus 6 Monaten gebildeter Stoff-Umsatz benutzt worden: Mit einem Tagesmittel von 23443 Amp.-Stunden sind theoretisch 254,8 kg Mg abgeschieden worden: Tatsächlich wurden erhalten 229,2 kg Mg täglich, sodass die Stromausbeute 89,5 % war. Im Tagesdurchschnitt wurden in kg eingesetzt bzw. ausgebracht:

Eintrag:	NaCl	Badschmelze	Salz im	Schlamm
flüssig	fest	unbrauchbar	Roh-Mg	Entfall
993,0	32,7	40,6	133,8	6,2

- 117 -

- 117 -

I. Energie-Einsatz:

1. Elektrische Energie	149,50 kW	=	87,80 %
2. Wärmeeinhalt des flüssigen Eintrages	13,80 "	=	8,10 "
3. Wärmezugang durch Rückbildung von MgCl ₂	6,97 "	=	4,10 "
(Stromausbeuteverluste)	170,27 kW	=	100,00 %

II. Energie-Abgang:

Elektrische Zersetzungsenergie	73,00 kW		
Wärmetönung MgCl ₂ = Mg + Cl ₂	9,77 "		
Gesamte Zersetzungsenergie	82,77 kW		
1. Stromausbeuteverluste wie I/3	6,97 "	=	4,10 %
2. Mg-Verluste im Schlamm	0,54 "	=	0,32 "
3. Produktive Zersetzungsenergie	75,26 kW	=	44,22 %
4. Verluste durch Feuchtigkeit	0,70 "	=	0,40 "
5. Wärmeeverluste d. Badwinde und Boden	22,90 "	=	13,45 "
6. " " Kathodenabsaugung	19,20 "	=	11,26 "
7. " " Strahlung	15,84 "	=	9,51 "
8. " " Anodenleitung	14,70 "	=	8,64 "
9. " " Kathodenleitung	2,85 "	=	1,68 "
10. " " Metallaustrag	2,70 "	=	1,59 "
11. " " Chlorabsaugung	1,01 "	=	0,59 "
12. " " Schmelze-Austrag	1,90 "	=	1,12 "
13. " " Schlemmaustrag	0,60 "	=	0,35 "
14. Aufschmelzen von festem NaCl	0,55 "	=	0,32 "
15. " " MgCl ₂	0,45 "	=	0,26 "
16. Sonstige Wärmeeverluste, Korrekturen	4,10 "	=	2,37 "
	170,27 "	=	100,00 %

Die unter 16. aufgeführte Differenz ist in Anbetracht der zahlreichen möglichen Fehlerquellen verhältnismäßig nicht bedeutend. Sie ist sicher durch einen unter II nicht erfassten Wärmeverlust bedingt, wie er z.B. durch Abstrahlung entsteht, wenn die Deckel der Kathodenräume längere Zeit offen stehen.

Vor Beginn der Magnesiumgewinnung durch Elektrolyse von geschmolzenem, wasserfreiem Magnesiumchlorid ist Magnesium während vieler Jahre in Bitterfeld aus vorgetrocknetem und durch Einschmelzen entwässertem Carnallit, KCl.MgCl₂.6 H₂O, hergestellt worden. In den damals benutzten Zellen war das Chlor nur in niedriger Konzentration zu erhalten, sodass es vernichtet werden musste. In neuerer Zeit sind längere Betriebsversuche zur Elektrolyse von entwässertem Carnallit in einem für die Magnesiumchlorid-Elektrolyse gebauten Bad des Werkes Aken durchgeführt worden, welche im Bericht (104) beschrieben sind. Zweck der Versuche war es, festzustellen, ob sich die Carnallitelektrolyse in den "Chloridbädern" unter gleichzeitiger Gewinnung von hochkonzentriertem Chlor bei guter Ausbeute und niedrigem Energieverbrauch durchführen lässt.

Für die Elektrolyse von entwässertem Carnallit, der neben etwa 44,5 % MgCl₂ einen Gehalt von etwa 43,4 % KCl im Durchschnitt hat, ist zu berücksichtigen, dass:

- 1) der Gehalt des Elektrolyten an MgCl₂ nicht unter etwa 4 % sinken darf, wenn die Mitabscheidung von Alkalimetallen ausgeschaltet werden soll,
- 2) der KCl-Gehalt gewisse Grenzen nicht überschreiten darf, sodass vor dem Eintrag neuen Carnallits zur Wiederaufsättigung des Elek-

- 118 -

trolyten mit $MgCl_2$ ein Teil der verarmten, KCl-reichen Badschmelze zu entnehmen ist; 3) trotz der nicht unbeträchtlichen Mengen an zu bewegender Salzschmelze die Trennwände des Bades zur Gewinnung konzentrierten Chlor immer in den Elektrolyten eintauchen müssen.

Diese Bewegung der Salzschorle hat für ein mit 24 000 Amp. belastetes Magnesiumbad etwa folgende Größe: In jeweils 8 Stunden sind zur Erhöhung des $MgCl_2$ -Gehalts von rund 4 auf 12 % in 4200 kg Elektrolyt erforderlich: 536 kg $MgCl_2$, welche in rund 750 kg entwässertem Carnallit mit 44,5 % $MgCl_2$ enthalten sind. Mit dieser Eintragmenge würden dem Bad, das bereits einen Gehalt von rund 69 % KCl hat erneut rund 325 kg KCl zugeführt. Um den KCl-Gehalt nicht weiter ansteigen zu lassen, müssen vor dem Eintrag rund 470 kg verarmter Elektrolyt aus dem Bade entfernt werden. Es sind also je Bad und Schicht 470 kg Salzschorle von $750^{\circ}C$ aus- und 750 kg geschmolzener Carnall einzutragen. Durch dieses Aus- und Eintragen erfolgt in der Zelle eine Niveau-Änderung von 18 - 20 cm. Sollen die Trennwände auch nach dem Austragen noch 10 - 12 cm tief in den Elektrolyten eintauchen, so reicht ihre Höhe gerade zum Durchführen der erforderlichen Materialbewegung zu.

Der als Rohstoff verwendete vorgetrocknete Carnallit hatte etwa folgende Zusammensetzung:

							Außer MgO
	$MgCl_2$	KCl	NaCl	H_2O	SO_3	MgO	H_2O -unlöslich
Durchschnitt:	% 41,2	37,6	10,8	5,6	1,4	1,4	1,5
Minimalwerte:	% 39,6	30,3	6,8	4,2	0,5	1,1	1,3
Maximalwerte:	% 43,0	39,5	17,3	8,9	1,9	1,6	2,3

Der wasserunlösliche Rückstand, in dessen Werten MgO nicht eingeschlossen ist, besteht neben $CaSO_4$, SiO_2 und anderen, aus der Gangart des bergmännisch gewonnenen Carnallits stammender Verunreinigungen, aus etwa 1,0 - 1,5 % beigemischter Reduktionskohle zur Reinigung des Carnallits. Bei der Elektrolyse stören die Gehalte an H_2O , SO_3 und MgO. Sie müssen möglichst weitgehend herabgesetzt werden.

H_2O vermindert sowohl durch elektrolytische Zersetzung in H_2 und O_2 unmittelbar nach dem Eintrag, wie durch Analysen des Anodenchlorins nachgewiesen werden konnte, als auch durch chemische Reaktion mit Mg zu MgO und H_2 die Stromausbeute und erhöht den Verbrauch von Anodengraphit.

$MgSO_4$, dessen elektrolytische Zersetzung unwahrscheinlich ist, erniedrigt die Stromausbeute durch Reaktion mit Mg unter Bildung von MgO, das beim Absinken im Elektrolyten zusätzlich fein verteiltes Mg mit sich in den Schlamm nimmt. Wie durch Beobachtung festgestellt wurde, ist die bei weitem ungünstigste Wirkung des $MgSO_4$ das langanhaltende "Kochen" des Elektrolyten. Diese Unruhe im Kathodenraum hielt bei reiner Carnallitschmelze mit ihrem geringen Lichtunterschied vom Metall schon bei geringem Sulfatgehalt das gebildete Mg fast ständig unter der Oberfläche der Salzschorle und verursachte Stromausbeute-Verluste. Gleichzeitig stört die heftige Turbulenz im Elektrolyten den normalen Aufstieg des Anodenchlorins, sodass zeitweise größere Mengen von Chlor in den Kathodenraum gelangten und wiederum Ausbeuteverluste verursachten.

MgO hat nicht den störenden Einfluss von H_2O und SO_3 , muss aber entfernt werden, um die Schlamm-Mengen möglichst klein und damit die durch Schlammbildung entstehenden Metallverluste niedrig zu halten.

- 119 -

Als noch tragbare obere Grenze dieser Verunreinigungen haben sich die folgenden Werte ergeben:

H ₂ O	SO ₃	MgO		
%	0,1	0,05	0,2	%

Die Reinigung des vorgetrockneten Carnallits erfolgt in einem mit Wechselstrom geheizten Bad, in welchem sich ein Salzsumpf von etwa 2000 kg gereinigten Carnallits bei 700° befindet. In diese Schmelze werden etwa 1000 kg feinkörniger, mit 1 - 1,5 % Braunkohlenstaub gemischter, vorgetrockneter Carnallit eingetragen, auf 800 - 850°C aufgeheizt und zum Absitzen bei ausgeschalteter Heizung etwa 1/2 Stunde belassen. Bei dieser Behandlung werden 92,5 % des vorhandenen Wassers verdampft und nur der Rest von 7,5% reagiert unter Bildung von MgO und HCl mit dem MgCl₂. Es sind Versuche gemacht worden, zur Reduktion bei der Reinigung des Carnallits Calciumcarbid (DRP. 433 666(1925)) zu benutzen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, Preßlinge aus feingemahlenem CaC₂ zu benutzen und zwar in der dreifach bis vierfachen Menge des vermutlichen H₂O-Gehalts. Um mit möglichst geringen Carbiddmengen auszukommen, erfolgt der Zusatz erst nach weitgehender thermischer Entwässerung bei etwa 750 - 800°C. Weil die Reaktion des Carbids mit dem Wasser bei 750 - 800° außerordentlich rasch verläuft und der sehr fein verteilte, durch thermischen Zerfall von C₂H₂ gebildete Kohlenstoff bei der heftigen Badbewegung schnell verbrennt, erfolgt durch den Carbidszusatz keine Reduktion des SO₃, sodaß noch anschließend eine Zugabe von Kohlenstoff erfolgen muß. Störend ist auch der bei Carbidüberschuss im Reinigungsbad auftretende, schwer zu entfernende Schaum.

Gut in ihrer Wirkung sowohl für die Entfernung des H₂O wie auch des SO₃ sind Zusätze von Giebereirückständen mit etwa 70 Metall und 30 % MgO, von denen nur etwa 2 % vom Gewicht des eingesetzten Carnallits gebraucht wird. Das Verfahren ist nur bei restloser Rückgewinnung des überschüssigen Metalls wirtschaftlich tragbar. Diese Rückgewinnung ist bei der geringen Dichte von reinem Carnallit für Al-haltige Giebereikrätsen nicht gegeben, weil das Al zum Schlamm absinkt und dann nicht mehr durch Abschöpfen vom MgO getrennt werden kann. Wegen der erforderlichen geringen Menge der Giebereikrätsen ist der Mehranfall von MgO tragbar.

Zur Reinigung von 1000 kg festem, vorgetrocknetem Carnallit bei 800° sind 402 kWh erforderlich. Da 11,3 kg vorgetrockneter Carnallit je kg Mg angewendet werden müssen, ergibt sich ein Bedarf von 4,5 kWh je kg Mg, der wahrscheinlich in einem großen Aufschmelz- und Reinigungsbad mit im Verhältnis zur durchgesetzten Menge geringen Wärmeverlusten herabzusetzen sein wird. Die Ofenverluste sind um so geringer, je schneller das Einschmelzen, Aufheizen und Reinigen der Schmelze durch größere installierte Leistungen erfolgte.

Für einen Carnallit-Elektrolyten der Durchschnittsausstattung:

MgCl ₂	KCl	NaCl		
%	8,0	71,0	21,0	%

errechnet sich aus der spezifischen Leitfähigkeit der Komponenten für eine Temperatur von 750°C eine spezifische Leitfähigkeit des gereinigten Carnallits von 2,34 Ohm⁻¹/cm. Für einen Elektrolyten des

- 120 -

- 120 -

"Chlorid-Verfahrens" mit mittlerem Gehalt an $MgCl_2$ (12,0 %) und 50 % $CaCl_2$ wird eine spezifische Leitfähigkeit von 2,18 Ohm $^{-1}$ /cm gefunden. Die Carnallitschmelze hat also eine um etwa 7 % höhere Leitfähigkeit als die des $CaCl_2$ -haltigen Elektrolyten.

Nach Messungen von J.G.Schtecherbakow und Mitarbeitern (Zhurnal Prikladnoi Chimii 11 (1938) 1584-88 und 12 (1939) 976-80) ist die Polarisationsspannung von Schmelzgemischen aus $NaCl$, KCl und $MgCl_2$ nur vom Gehalt an $MgCl_2$ abhängig. Auch Zusätze von $BaCl_2$ und $CaCl_2$, weiter CaF_2 lassen in Konzentrationen bis zu 10 % bzw. 25 %, bzw. 2 % keinen merklichen Einfluß auf die Polarisationsspannung der Salzschmelzen erkennen. Starken Einfluß zeigt dagegen Zusatz von K_2SO_4 bereits in Mengen von 0,5 % = 0,3 % SO_3 . Durch einen Zusatz von 2 % K_2SO_4 wird die Polarisationsspannung dauernd um fast 0,2 Volt erhöht.

Bei einem Durchschnittsgehalt von etwa 10 % $MgCl_2$ hat die Polarisationsspannung einen Wert von 3,0 Volt, der bei Unterschreiten eines $MgCl_2$ -Gehaltes von etwa 3 % die starke Mitabscheidung von Na und Ca verständlich erscheinen läßt. Da starke $MgCl_2$ -Konzentration im Carnallitelektrolyten von vornherein geringer ist als diejenige der Magnesiumchlorid-Badschmelze, so dürfte ein Unterschreiten des Gehalts von 3 % $MgCl_2$ häufiger vorkommen und öfter zur Mitabscheidung von Alkalimetall führen. Die se Mitabscheidung von Na ist durch Blaufärbung des Elektrolyten schon äußerlich erkennbar.

Der Unterschied der Dichte eines Carnallitelektrolyten von der Dichte des geschmolzenen Mg beträgt bei 750°C nur etwa 0,03, während er für eine gebräuchliche $MgCl_2$ -Badschmelze mit einem Gehalt von 50 % $CaCl_2$ bei gleicher Temperatur den Wert von 0,30 hat, also eine Zehnerpotenz größer ist. In der Carnallitschmelze steigt das Mg deshalb nicht zu einer zusammenhängenden Schicht an die Oberfläche der Badschmelze, sondern schwimmt in verschiedenen großen Perlen im Elektrolyten, besonders dann, wenn die Bewegung der Schmelze nur wenig stärker als normal ist. Weiter ist die Dichte des Mg stärker temperaturabhängig als die der Carnallitschmelze. Die Dichtekurve des Carnallits wird erst beim Schmelzpunkt des Mg von dessen Dichtekurven geschnitten. Dieser Verlauf der Dichtekurven macht eine Elektrolyt-Temperatur erforderlich, die höher liegt als bei der $MgCl_2$ -Badschmelze, auf deren Dichte der Gehalt an $CaCl_2$ bei den üblichen Konzentrationen von $MgCl_2$ einen entscheidenden Einfluß hat.

Aus diesen Tatsachen erklärt sich die bei der Elektrolyse von reinem, geschmolzenem Carnallit durchschnittlich geringere Stromausbeute im Vergleich zur Elektrolyse in $CaCl_2$ -haltigen Schmelzen.

Verständlich ist auch die Forderung einer höheren Temperatur des Carnallitbades, weil neben dem Einfluß des geringen Dichteunterschiedes die mit steigender Temperatur fallende Viskosität der Schmelze und die mit der Temperatur wachsende Grenzflächenbespannung Schmelze-Metall die Stromausbeute maßgeblich beeinflussen.

Die Ausbeuteverluste sind ohne Ausnahme auf eine niedervereinigung des Metalls mit dem Chlor zurückzuführen. Zusätze von Fluoriden erleichtern zwar das Zusammenfließen des Metalls und wirken dadurch verbessert auf die Stromausbeute, genügen jedoch nicht, um die vorliegenden Abscheidungsbedingungen grundlegen zu ändern.

- 121 -

- 121 -

Bei den Versuchen mit Carnallit, der sorgfältig gereinigt war und einen Zusatz der optimalen Menge von 0,5 % NaF erhalten hatte, wurde eine Stromausbeute von rund 80 % erreicht und bei einer Durchschnittsspannung von 6,85 Volt eine Energie von 19,4 kWh/kg Mg verbraucht. Die im Bade anfallende Menge an Schlamm lag mit 15 kg/Tag weit unter dem Durchschnitt von 44,9 kg/Tag der mit $MgCl_2$ betriebenen Bäder.

Um die Stromausbeute über den Betrag von 80 % zu erhöhen, muss die Dichte des Elektrolyten gesteigert werden. Eine größere Dichte der Badsschmelze lässt sich durch Zusatz von $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ erreichen. Wie Versuche ergaben, muss $CaCl_2$ in Mengen von mindestens 25 % angewendet werden, um die Stromausbeute nennenswert zu erhöhen. Durch einen Zusatz dieser Größe werden die täglich zu bewegenden Schmelzemengen beträchtlich vermehrt. Weiterhin wird durch $CaCl_2$, die Hygroskopizität der Schmelze gegenüber reinem Carnallit bedeutend verstärkt, wodurch eine erhöhte Schlammbildung eintritt.

Diese Nachteile werden bei Benutzung von $BaCl_2$, das in einer Menge von 10 % zureichend wirksam ist, vermieden. Es wurde in Form von kristallisiertem $BaCl_2 \cdot H_2O$ dem Aufschmelzbad in solchen Mengen zugesetzt (150 kg/Tag), daß der Gehalt des Elektrolyten auf 10 % $BaCl_2$ verblieb. Durch die Versuche wurde eine von Gusskow und Wassiljew (Metallurg 11 (1936) 48-56) gemachte Beobachtung bestätigt, wonach die Wirkung des $BaCl_2$ durch Anwesenheit größerer Fluoridmengen aufgehoben wird. Erst die Ermäßigung des NaF-Gehalts von 0,5 auf etwa 0,1 % brachte gleichmäßig hohe Stromausbeuten. Zur Aufrechterhaltung eines Betrages von 0,1 % NaF in der Schmelze werden täglich 4 kg NaF zugesetzt.

Weil Alkalichloridschmelzen bei Temperaturen über 700°C tritt frischgefälltter $BaSO_4$ bis zur Menge ihres eigenen Gewichts lösen, bei Gegenwart von $MgSO_4$ kein Niederschlag von $BaSO_4$ auf. Die Beseitigung des SO_3 muß also wie bisher im Aufschmelzbad durch Kohle erfolgen. Während der Elektrolyse von $BaCl_2$ -haltigen Schmelzen fielen in den ersten Tagen große Mengen von Schlamm an, die darauf zurückzuführen waren, daß sich das MgO in dieser Schmelze von größerer Dichte viel langsamer absetzt und schon durch geringe Bewegungen in der Schmelze wieder aufgewirbelt wird.

Bei der Elektrolyse einer mit 10 % $BaCl_2$ und 0,1 % NaF versetzten gereinigten Carnallitschmelze ist eine durchschnittliche Stromausbeute von 86,5 % und ein Energieverbrauch von 18,2 kWh/kg Mg bei einer Badspannung von 7,0 Volt erreicht worden. Die Verunreinigungen des aus $BaCl_2$ -haltigen Elektrolyten abgeschiedenen Metalls sind durch folgende Durchschnittswerte gekennzeichnet:

Zn	Al	Si	Fe	Mn	Na	K	Ca	Ba
% Sp. 0,014	0,006	0,030	0,006	0,034	—	—	Sp.	—

Zur Aufklärung der Vorgänge an der Anode ist durch Absorption der entwickelten Chlormenge in vorgelegter NaOH die anodische Stromausbeute und weiterhin durch Gasanalysen die zeitliche Veränderung in der Zusammensetzung des Anodenchlor's bestimmt worden. Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich zusammenfassen:

- 1) Die anodischen Stromausbeuten liegen fast immer höher als die katodischen Stromausbeuten.

- 122 -

- 122 -

2) Durch den Eintrag von vorgesmolzenem, gereinigtem Carnallit stürzt augenblicklich die anodische Stromausbeute auf weit unter dem Durchschnitt liegende Werte ab und erreicht meistens erst nach Ablauf einer Stunde wieder die normale Größe.

3) Das Schmelzen mit Kohle im Aufschmelzbad führt zu Carnallit von einem Reinheitsgrad, welcher in seinem Einfluß auf den Verlauf der Elektrolyse, besonders in Bezug auf den Wassergehalt, zwischen der Beim Eintrag von flüssigem bzw. festem Magnesiumchlorid beobachteten Wirkung liegt.

4) Das nach dem Eintrag von gereinigtem Carnallit verschiedenen stark zu beobachtende Abfallen der Stromausbeute ist überwiegend auf erhöhte Rückbildung von $MgCl_2$ durch Störungen in der Elektrolytbewegung zurückzuführen.

5) Das Abfallen des Stromausbeutes ist in Bezug auf die Dauer der Störung fast unabhängig von der Menge der Verunreinigungen, während die Größe des Stromausbeuterückgangs nur von der Menge der im Elektrolyten enthaltenen Verunreinigungen bestimmt wird.

Bei Verwendung von gut gereinigtem Carnallit verlieren die Anoden innerhalb von 6 Monaten durch Oxydation etwa 6 % ihres Gewichts. Unter diesen Umständen kann mit einem etwa normalen Anodenverbrauch gerechnet werden.

In der Arbeit wird eine $MgCl_2$ -Bilanz für eine Versuchszeit von 3 1/2 Monaten gegeben, welche nachstehend mitgeteilt sei:

a) Eintrag ins Aufschmelzbad:

$$225\ 600 \text{ kg Carnallit} = 93\ 850 \text{ kg } MgCl_2 = 100 \%$$

b₁) Austrag aus dem Elektrolysebad:

$$19\ 942 \text{ kg Metall} = 78\ 086 \text{ kg } MgCl_2 = 83,20 \%$$

b₂) Austrag Restschmelze mit 5,7 % $MgCl_2$

$$108\ 500 \text{ kg Schmelze} = 6\,190 \text{ kg } MgCl_2 = 6,59 \%$$

c) Verluste

$$= 9\ 574 \text{ kg } MgCl_2 = 10,21 \%$$

Aufteilung des Verlustes:

Im Aufschmelzbad:

$$1) \text{ Durch Umsatz von } MgCl_2 \text{ mit } H_2O \quad 5\ 170 \text{ kg } MgCl_2 = 5,51 \%$$

$$2) \text{ In mit dem Schlamm verlorener Schmelze} \quad 2\ 700 \text{ kg } MgCl_2 = 2,88 \%$$

Im Elektrolysebad:

$$1) \text{ Durch Umsatz von } MgCl_2 \text{ und Mg mit } H_2O, \quad 855 \text{ kg } MgCl_2 = 0,89 \%$$

$MgSO_4$ und durch Verbrennen von Mg

$$2) \text{ In mit Schlamm verlorener Schmelze} \quad 289 \text{ kg } MgCl_2 = 0,27 \%$$

$$3) \text{ Mit dem Schlamm verlorene 200 kg Metall} \quad 783 \text{ kg } MgCl_2 = 0,81 \%$$

c) Gesamt-Verlust:

$$9\ 797 \text{ kg } MgCl_2 = 10,36 \%$$

Mit der vorstehend referierten Arbeit ist die Zahl der Berichte über Versuche zur Durchführung der Elektrolyse von mit wasserfreiem Magnesiumchlorid oder entwässertem Carnallit aufgesättigten Schmelzen in dem von der I.G. Farbenindustrie A.G. entwickelten Elektrolysebad abgeschlossen.

Es soll nun über einige Arbeiten berichtet werden, welche die Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid durch Chlorierung zu umgehen versuchen, durch andere Methoden zur Herstellung eines für die Elektrolyse geeigneten Rohstoffes.

- 123 -

- 123 -

Im Bericht (105) wird als Versuchsbad ein ausgemauertes, rechteckiges Gefäß verwendet, in das eine Graphitanode und eine Kathode aus Eisenblech hineinhängen. Die Elektroden tauchen in eine Schmelze bestehend aus 50 % NaCl, 30 % KCl und 20% MgCl₂. Durch eine in die Badschmelze tauchende Trennwand wird das rechteckige Gefäß im oberen Teil in Anoden- und Kathodenraum unterteilt. Der Anodenraum ist mit einer die Anode tragenden Platte abgedeckt, in welcher eine Öffnung zum Eintragen des MgCl₂.2 H₂O und ein Abzugsrohr für die Abgase angebracht sind. Bei einer Belastung mit 900 Amp. betrug die Badspannung etwa 12 Volt. Als Durchschnitt wurde eine Stromausbeute von 71 % erreicht, die an einzelnen Tagen bis auf 80 % anstieg. Es fiel, ganz besonders in den ersten Tagen, eine außerordentlich hohe Menge von Schlamm an, die sich gegen Ende der ersten Versuche auf etwa 0,5 kg Schlamm/l kg Mg erweiterte. Das Dihydrat wurde in kleinen Portionen in den Anodenraum eingetragen.

Das Abgas war eine sehr nasse HCl, welche zwischen 8 und 20 % Cl₂ neben bis zu 5 % CO₂ enthielt.

Die während einiger Tage im Elektrolyten eingetretene starke Abnutzung der Graphitanode ließ auf einen Verbrauch von 4 kg Graphit je 100 kg Magnesium schließen. Dieser hohe Graphitverbrauch ließ sich auch durch Zusatz von gemahlener Kohle zum Dihydrat nicht herabsetzen. Auf Grund von Abgasanalysen konnte berechnet werden, daß etwa 70 % des mit dem Dihydrat eingebrachten Wassers verdampft werden, während 30 % mit C und Cl₂ zu HCl und CO₂ reagieren.

Es wurde durch Versuche festgestellt, daß sich Magnesiumchlorid-Dihydrat in einer Chloridschmelze ohne wesentliche Zersetzung entwässern läßt, so lange der MgCl₂-Gehalt unter dem des natürlichen Carnallits (50 %) gehalten wird. Es wurde deshalb ein Stück von der Länge des Anodenraumes durch eine ebenso tief wie die Anode reichende Wand abgeteilt, in welcher sich etwa in Höhe der Trennwand-Unterkante ein schrägliegender Schlitz befand. Wurh das aufsteigende Anodengas mußte sich im abgeteilten Raum durch den schrägen Schlitz hindurch eine absteigende Bewegung der Badschmelze ausbilden. In diese Strömung wurde das Dihydrat eingetragen, wobei das Wasser verdampft, ohne mit dem Chlor in Berührung zu kommen. Ein mit dieser Anordnung durchgeföhrter Versuch bei einer Badspannung von 10 Volt und einer Belastung mit 1100 Amp. ergab eine mittlere Stromausbeute von 77,5 %. Das Abgas bestand in der Hauptmasse wieder aus HCl, das aber trocken war. Es fiel im Anfang des Versuches wenig Schlamm an. Gegen Ende konnte eine Bildung von Schlamm nicht mehr festgestellt werden. Der Verbrauch der Graphitanoden hat sich im Vergleich mit den früheren Versuchen nicht geändert.

Es wird vorgeschlagen, die Entwässerung des Magnesiumchlorid-Dihydrates in einem vom Elektrolysebad getrennten mit Wechselstrom beheizten Gefäß in aus dem Elektrolysebad zurückgenommener Badschmelze durchzuführen. Die Verwendung von Magnesiumchlorid-Dihydrat ergibt noch technisch brauchbare Stromausbeuten, wenn die mit Dihydrat im Wechselstrombad aufgesättigte Schmelze in vollständig entwässertem Zustand dem Elektrolysebad wieder zugeführt wird.

Den Gedanken an eine Entwässerung von Magnesiumchlorid-Dihydrat in einem Wechselstromgeheizten Bad nimmt eine Arbeit (106) aus einer Zeit wieder auf und kombiniert den Vorgang der Entwässerung

- 124 -

mit einer Chlorierung des evtl. entstehenden MgO im gleichen Bad durch Überlagerung des Wechselstromes mit einem Gleichstrom, der an einer Kohlekörperfüllung am Boden anodisch Chlor entwickeln soll.

Das für die Laboratoriumsversuche entwickelte Bad bestand aus einem zylindrischen Gefäß, in dessen Ausmauerung eine Trennwand so eingelassen war, daß ein Kathodenraum von der Form eines Kreisabschnitts entstand. Der Gefäßboden wurde mit Ausnahme des Kathodenraumes mit einer etwa 10 cm hohen Schicht von Kohlenbruch bedeckt, in welche die isoliert hinabgeführte Gleichstromanode eintauchte, sodat nach Einschalten des Gleichstromes auf der Oberfläche der anodisch polarisierten Kohlestückchen eine Entwicklung von Chlor einsetzte. Senkrecht zur Verbindungslinie der Gleichstromelektroden steht die Verbindungslinie der beiden Wechselstromelektroden aus Kohle, welche symmetrisch zu den Gleichstromelektroden in die Zelle eingesetzt auf dem Kohlenbruch standen. Als Schmelze, in welche das Dihydrat zur Entwässerung eingetragen wurde, ist aus dem Chlorierer abgestochenes, technisches $MgCl_2$ benutzt worden. In einer solchen Schmelze sinkt das äquivalent zum gebildeten Chlor entstehende Magnesium in die Schicht des Kohlenbruches ab und entzieht sich so seiner Gewinnung. Für einen Versuch mit den besten Ergebnissen wurde, um das Absinken des Metalls in den Kohlenbruch auszuschließen, $CaCl_2$ -haltige Badschmelze vorgelegt. Es wurde bei einer Stärke des Gleichstroms von 20 - 30 Amp. mit einer Gleichspannung von 5 - 6 Volt gearbeitet. Die Energie des Wechselstromes betrug 8 kW. In jeweils 3 Stunden wurde 1 kg Dihydrat vollständig entwässert. Der MgO-Gehalt der ausgeschöpften, entwässerten Schmelze bewegte sich zwischen 0,2 und 0,6 %. Die Schmelzen enthielten Mengen von 0,1 - 1,0 % Mg in außerordentlich feiner Verteilung. Gegen Ende des Versuchs erfolgte im Kathodenraum eine starke Bildung von Schlamm mit einem Gehalt bis zu 20 % MgO offenbar dadurch, daß nach dem Eintrag von Dihydrat Wasser durch Diffusion der Schmelze in den Kathodenraum gelangte und mit dem Metall reagierte. Um Zahlenwert für die Leistung des Verfahrens zu erhalten, müssen die Versuche in größerem Maßstab fortgesetzt werden.

Die geschilderten Versuche sind veranlaßt worden durch das DRP. 159 027 (1940), Zweigstelle Österreich, in welchem Dr. Robert Müller, Leoben, vorschlägt, die Entwässerung von Magnesiumchlorid-Dihydrat in einem mit einer Bodenschicht aus Kohlestücken versehenem, mit Gleichstrom geheizten Bad durchzuführen. An den Berührungs punkten der Kohlekörper entsteht über den ganzen Querschnitt des Bades, nicht nur im Anodenraum Chlor in Form sehr feiner Bläschen, die das durch Fehlzersetzung gebildete MgO chlorieren sollen. Wie Versuche zur Nachprüfung des Verfahrens zeigten, überwiegt die Menge des entstehenden Chlors bei weitem den zur Verhinderung der MgO-Bildung erforderlichen Betrag. In der Nähe der Kathode kam es zu starker Bildung von MgO durch, daß jeder Eintrag von Dihydrat zu heftiger Reaktion des Wassers mit dem reichlich vorhandenen Metall führte. Über die Gewinnung dieses Metalls fehlt in der Patentschrift jeder Hinweis.

Ein schon häufig bearbeitetes Problem ist die Entwässerung von Magnesiumchlorid-Hydraten bis zum wasserfreien $MgCl_2$ bei möglichst vollständigem Ausschließen einer Fehlzersetzung, d.h. einer Zersetzung des Chlorides unter Bildung von MgO und HCl. Eine Neubearbeitung dieses Problems wird im Bericht (107) geschildert. Es wird versucht, durch Vergleich der Werte für den Dampfdruckquotienten $p H_2O : p HCl$

und durch Diskussion des Verlaufes der Siedepunkts- und Erstarrungspunkts-Kurven die Vorgänge bei der Entwässerung von $MgCl_2$ -Hydraten, d.h. beim Übergang von einer Hydratsstufe zur nächsten zu deuten. Weiter wird die Entwicklung des Verfahrens zur Entwässerung von $MgCl_2$ -Hydraten innerhalb der I.G. Farbenindustrie A.G. durch einen Überblick über die Schutzrechte: DRP. 385 536 (1922), 389 51" (1922), 728 863 (1938) gegeben und die Entwicklung außerhalb der I.G. Farbenindustrie A.G. skizzierte. Über die Ergebnisse eigener Versuche zur Entwässerung von Tetra-, bzw. Di-Hydrat im Strom trockenen Salzmäuregases wird berichtet und als Apparat zur Entwässerung von Preßlingen aus $MgCl_2 \cdot 2 H_2O$ ein Schachtofen vorgeschlagen, in welchen ein Gemisch aus Generatargas, Chlor und Luft zur Erzeugung eines $500^{\circ}C$ heißen HCl-Gases hineinbrennt.

Auf Grund dieses Vorschlags wird ein Schema für das beabsichtigte Arbeitsverfahren gegeben, das folgende Stufen vorsieht: SO_3 -freie Andlauge der Kali-Industrie wird durch Wiederdampfen im Verdampfer oder durch Tauchbrenner zu $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$ entwässert. Aus dem Tetrahydrat wird in einem Drehrohrofen mit Innenheizung $MgCl_2 \cdot 2 H_2O$ hergestellt, daß zu Preßlingen verarbeitet in dem beschriebenen Schachtofen mit HCl-Brennern vollständig entwässert und aufgeschmolzen wird. Die erhaltenen Abstiche von geschmolzenem, wasserfreiem Magnesiumchlorid werden dann in der üblichen Weise elektrolysiert.

Im wissenschaftlichen Laboratorium, Bitterfeld, wurden auch Versuche zur Gewinnung von Magnesium durch Schmelzflut-Elektrolyse von Gemischen aus $MgCl_2$ und MgF_2 durchgeführt, bei denen die Aufsättigung des Elektrolyten durch Antrag von MgO erfolgen sollte (108). Es wurde zunächst bei Verwendung technischer Salze des eutektischen Gemisch von MgF_2 und $MgCl_2$, bei einer Zusammensetzung von 30 Gew.% MgF_2 und 70 Gew.% $MgCl_2$ mit einem Schmelzpunkt von $600^{\circ}C$ ermittelt. Die Erhöhung des Schmelzpunktes durch Zusatz von NaF war nicht möglich. Nur in einem Versuch wurde eine Stromausbeute von 47% bei einer Temperatur von $800^{\circ}C$ und einer Badspannung von 2,2 - 1,8 Volt erreicht. Auch bei diesem Versuch trat während der ganzen Dauer eine Entwirbelung von Chlor auf, welche bei einem anderen Versuch zu einer so heftigen Durchwirbelung des Elektrolyten führte, daß das gebildete Mg in feine Tropfen zerrissen wurde und nur die einer Stromausbeute von 5% entsprechende Metallmenge abgeschöpft werden konnte. Weil sich die Entwicklung von Chlor nicht verhindern ließ und eine ausreichende Aufsättigung des Elektrolyten durch MgO nicht erfolgte, wurden die Versuche eingestellt.

In diesem Zusammenhang sei über einige Versuche zur Nachprüfung einer Patentanmeldung von Dr. Robert Müller, Loeben, berichtet (109), welche ein Verfahren zur Gewinnung von Magnesium durch Elektrolyse von phosphathaltigen Schmelzen betrifft, in denen MgO gelöst ist. Es konnte bestätigt werden, daß ein bei $800^{\circ}C$ dünnflüssiger Elektrolyt der Zusammensetzung: 10% Na_3PO_4 , 20% $NaCl$, 20% KCl , 50% P_2O_5 etwa 9% MgO klar zu lösen vermochte. Durch die gegenüber Fluoridschmelzen größere Löslichkeit des MgO soll ein beachtlicher Fortschritt in der Magnesiumherstellung erzielt worden sein.

Aus einer Patentbeschreibung angegebenen Schmelze von 34% Na_3PO_4 und 66% P_2O_5 , welche bei $750 - 800^{\circ}C$ dünnflüssig ist und beträchtliche Mengen von MgO löst, erfolgt eine stete, starke Verdamp-

Von der

- 126 -

fung von P_2O_5 , sodaß sie als technischer Elektrolyt nicht verwendbar ist. Eine Reihe von anderen, nach der Patentschrift als Elektrolyt möglichen Schmelzen waren nicht homogen. Ein als Beispiel angegebener Zusatz von $Ca_3(PO_4)_2$ führte zu nur einer bei $920 - 950^{\circ}C$ knetbaren Masse.

Als Träger der Elektrolyse wird in der Patentschrift das $Mg_3(PO_4)_2$ bezeichnet, das aber sicher ebenso schwer schmelzbar wie das $Ca_3(PO_4)_2$ ist. Durch Versuche wurde in einem bei $960^{\circ}C$ homogen ge-schmolzenem Gemisch das Vorhandensein von $Mg(PO_3)_2$ wahrscheinlich ge-macht. Beim Versuch, ein aus Na_3PO_4 , $NaCl$, KCl und P_2O_5 bestehendes Gemisch, das bei $800^{\circ}C$ 8,6 % MgO homogen gelöst hatte, zu elektroly-sieren, schied sich auch nach längerer Dauer kein Magnesium ab. An der Kathode wurden während der ganzen Versuchszeit kleine, geräuschlose Flammen beobachtet, welche durch Verbrennen von Mg in der sauerstoff-haltigen Schmelze zustande kamen. Diese Erscheinung konnte durch Aufbringen von kleinen Mg-Reguli auf den Elektrolyten nachgeahmt wer-den. Bei diesem Versuch blieb der Elektrolyt als eine stark polymeri-sierte, nicht schmelzende Masse zurück.

Aufarbeitung von Gießerei-Rückständen und Raffination von Elektronmetall-Spänen.

Die Rückgewinnung des Metalls, das in den Salzrückständen der Gießereitiegel, in den "Krätzen", verbleibt, erfolgt durch Auswaschen mit Wasser in einer Siebtrommel. Bei diesem Verfahren werden nur die größten Metalltoile mit wenig befriedigender Ausbute als soge-nanntes Waschmetall erhalten, das durch seine wenig kompakte Form nur unter hohen Abbrandverlusten eingeschmolzen werden kann. Es wurde versucht, den Metallinhalt der Krätzen ohne Wäsche mit Wasser in einer Salzsäure von größerer Dichte als das Magnesium aufzuschmel-zen, flüssig abzuschöpfen und zu Masseln zu vergieben (110).

Ein bis auf die Trennwände wie üblich ausgemauertes Elektro-lysenbad mit den lichten Abmessungen: 2,32 m Länge, 1,22 m Breite und 1,15 m Tiefe, dessen obere Öffnung bis auf zwei die Wechselstrom-Elek-troden aufnehmende Seitenräume durch ein Gewölbe verschlossen ist, enthält etwa 3000 kg der üblichen Badschmelze bei einer Temperatur von etwa $800^{\circ}C$. In diese Badschmelze werden in Portionen von je etwa 100 kg im Verlaufe von 6 bis 12 Stunden insgesamt etwa 1000 kg der metallhaltigen Krätzen eingetragen und nach jeder Zugabe mit einer eisernen Krücke so lange gerührt, bis die eingetragene Menge von der Badschmelze aufgenommen worden ist. Die beim Aufschmelzen entstehenden HCl-haltigen Gase werden abgesaugt. Das Bad bleibt unter zeitweiligem Umrühren besonders des in großen Mengen anfallenden Schlemmes einige Stunden sich selbst überlassen. Etwa 1 Stunde vor dem Abschöpfen des Metalls wird der Badschleimm nochmals intensiv durchgerührt, um die evtl. noch in ihm verbliebenen Metallteilchen zum Aufsteigen zur Hauptmenge an die Oberfläche der Badschmelze zu bringen. Das Metall wird schließlich von Hand abgeschöpft, weil sich die dünne, auf der ganzen, nicht unterteilten Oberfläche des Bades befindlichen Metall-schicht zum Absaugen nicht eignet, und zu Masseln vergossen.

Den Wechselstrom für die Heizung des Bades liefert ein Stu-

- 127 -

fentransformator von 400 kVA Leistung, der für Sekundärspannungen von 40 - 130 Volt unter Last umschaltbar ist. Durchschnittlich werden zum Heizen bei Spannungen von 45 - 60 Volt 3300 - 3800 Amp., d.h. 150 - 220 kVA gebraucht. Für je 100 kg zurückgewonnenes Metall ergibt sich ein Verbrauch von etwa 1800- 2500 kWh, im Mittel 2200 kWh.

In die Badschmelze wird von Zeit zu Zeit etwa NaF und NaCl eingetragen, um ihre Viskosität herabzusetzen. Nach dem Aufschmelzen von 5 - 8 t Giebereirückständen ist die Schmelze trotz täglicher Entnahme des Schlammes und wiederholter Zugabe von NaF und NaCl so zähflüssig geworden, daß sie ausgewechselt werden muß. Der aus dem Bad geschöpfte Schlamm enthält etwa 5 - 8 % Mg, die praktisch den einzigen bei dem Verfahren entstehenden Verlust darstellen. Während beim Waschverfahren eine Ausbeute von etwa 50 % maximal erreicht wird, ergibt das Aufschmelzverfahren eine solche von 90 - 95 %.

Für die Zusammensetzung des zurückgewonnenen Metalls, welche natürlich von den Legierungszusätzen bei der Entstehung der Kräten abhängig ist, werden folgende Durchschnittswerte angegeben:

Zn	Al	Si	Cu	Mn
% 1,0 - 2,3	4,4 - 7,0	0,11 - 0,23	0,12 - 0,28	0,15 - 0,33 %

Als Jahresmittel werden für den monatlichen Durchschnittseinsatz 25,6 to Kräten, als Monatsausbeute 5,8 to Metall entsprechend 22,7 % vom Einsatz angegeben und für 100 kg des zurückgewonnenen Metalls ein Gesamtpreis von RM 59,10 ohne Bewertung der Kräten berechnet.

Zur Rückgewinnung der in den Kräten enthaltenen groben Mengen von MgO (einschließlich des Mg, das in dem soeben beschriebenen Verfahren zurückgewonnen wird), werden in der Arbeit (III) Versuche zur Chlorierung der Gieberei-Rückstände beschrieben, welche es ermöglichen sollen, der Gieberei die Chlorierungsprodukte in Form wasserfreier Chloride zur Verwendung als Schmelzsalt zurückzugeben. Die Kräten enthalten im Durchschnitt etwa 40 % MgO (einschl. Mg), 15 - 20 % CaCl₂, 5 - 10 % MgCl₂, 6 % KCl, 4 % NaCl, einige Prozent CaO und R₂O₃ und 5 % F. Nach einem Brechen und Mahlen der Kräten wurde durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite gesiebt, wobei 40 % des Materials durch das Sieb passierten. Dieser feinkörnige Anteil wurde für die Versuche benutzt.

Die Chlorierung der gesiebten Kräten, welche in Mischung mit Kohlenstaub zu Preßlingen verarbeitet wurden, gelang nicht, weil sich im Chlorierer durch die in ihnen vorhandenen großen Mengen von CaCl₂ und Alkalichloriden "Papps" ausbildete, der das an sich schon wenig reaktionsfähige MgO einschloß. Darauf wurde auf Grund der Erfahrung, daß basisches Magnesiumkarbonat schon in Zusätzen von 10 - 15 % befähigt ist, die Chlorierbarkeit wenig reaktionsfähigen Materials bedeutend zu steigern, ein Zusatz von 30 % basisches Karbonat zur feinkörnigen Kräte gemacht und Preßlinge aus dieser Mischung hergestellt. Die Chlorierung war durch den Zusatz besser, jedoch verlief sie keinesfalls gut, denn im Chlorierer bildete sich immer wieder starker Druck aus, und als Ausbeute ergab sich ein Wert von 47 % vom Gaschlor-Einsatz.

Schließlich gelang die Chlorierung in einem Versuchsofen dadurch, daß ein Zusatz von 15 % der gesiebten Kräten zu Magnesiumoxychlorid gemacht und aus dieser Mischung unter Verwendung von Torf

- 128 -

und Braunkohlenstaub Formlinge hergestellt werden. Im Verlauf der Chlorierung dieser Formlinge trat wieder Druck auf, dessen Fortbestehen aber durch Temperaturerhöhung verhindert werden konnte. Die Chlorausbeute betrug bezogen auf das eingesetzte Gesamtchlor: 70,4 %, bezogen auf das verbrauchte Gaschlor: 125,5 %. Zur weiteren Verbesserung des Chloriererganges wird beim betriebsmäßigen Einsatz des Verfahrens empfohlen, den Krätze-Zusatz niedriger, d.h. mit nur 10 statt 15 % zu wählen.

An dieser Stelle soll noch eine Arbeit erwähnt werden, welche sich mit der Aufarbeitung von beim mechanischen Bearbeiten anfallenden, feinen Metallspänen beschäftigt (112). Aus den Abfällen soll durch eine "Dreischicht-Elektrolyse" Reinmagnesium gewonnen werden. Dieses Raffinationsverfahren erfordert eine geschmolzene Anodenlegierung, deren Dichte den größten Wert der in die Zelle eingebrachten Stoffe hat. Das raffinierte Kathodenmetall muß die geringste Dichte bei der Arbeitstemperatur haben und der als dritte Schicht zwischen beiden befindliche Elektrolyt muß eine zwischen Anodenlegierung und Kathoden-Reinmetall liegende Dichte besitzen, damit das Reinmetall durch ihn als Trennschicht zur Kathode aufsteigen kann. Da reines Magnesium bei der Arbeitstemperatur von 700°C eine Dichte von 1,536 hat und als Elektrolyt nach einigen orientierenden Versuchen mit geschmolzenem, entwässertem Carnallit die zur Magnesiumgewinnung durch Schmelzfluß-Elektrolyse gebrauchte Badsschmelze mit etwa 15 % MgCl₂, 15 % KCl, 35 % NaCl, 35 % CaCl₂ von einer Dichte $d_{70} = 1,78$ verwendet wurde, so muß die Anodenlegierung eine Dichte von über 1,80 haben, was evtl. durch Zulegieren von Schwermetallen erreicht werden kann. Bei den Versuchen wurde festgestellt, daß bis zu einem Mg-Gehalt von 7 % in der Anodenlegierung nur Mg kathodisch abgeschieden wird. Alle edleren Metalle verbleiben in der Anodenlegierung und reichern sich in ihm an. Es wurde weiterhin beobachtet, daß es nicht notwendig ist, die Anodenlegierung immer vollständig geschmolzen zu halten, daß in ihr ein begrenzter Anteil von erstarrtem Metall vorhanden sein kann, ohne den Elektrolysevorgang zu beeinflussen, so lange die Viskosität kleingesug ist, um den Nachschub des Mg-Ionen zur Anodenoberfläche nicht herabzusetzen.

Sobald die Anodenlegierung unter 7 % Mg verarmt, tritt eine Mitabscheidung von Al auf, während Zn mit demselben Abscheidungspotential im Kathodenmetall nicht gefunden wird.

In einem Versuchsbad einer Kapazität von 0,12 kw betrug die Stromausbeute 70 - 80 %; in einem etwas größeren Bad mit 1,8 kw Kapazität erreichte die Stromausbeute 80 - 85 %, sodaß zu erwarten ist, daß sie in Händen von technischer Größe zu noch höheren Werten ansteigt. Als Materialsausbeute ergaben sich Werte bis zu 80 % vom eingesetzten Mg. Die kathodische Stromdichte darf Werte von etwa 80 Amp/qdm nur unbedeutend überschreiten, weil sonst die Gefahr besteht, daß das Kathodenmetall Ca enthält. Als Durchschnitts-Zusammensetzung für das raffinierte Magnesium wird angegeben:

99,8 % Mg, 0,2 % Al, Spuren Si.

Verwertung oder Beseitigung von Abfallstoffen.

Bei jeder chemischen Fabrikation fallen neben dem in möglichst hoher Ausbeute erstrebten Hauptprodukt mehr oder weniger erwünschte

- 129 -

Nebenprodukte an, welche in den meisten Fällen zur Verwertung aufgearbeitet werden müssen. Außer diesen beiden Stoffarten entstehen aber praktisch immer vollständig unerwünschte Abfallstoffe, welche meist in irgend einer Weise schädlich sind und aus Gründen einer allgemeinen Hygiene möglichst vollständig beseitigt werden müssen. Mit dem auch für das Werk Aken sehr wichtigen Problem der Beseitigung von Abfallstoffen beschäftigt sich der Bericht (113).

Um das Entstehen landschaftlich sehr unsehöner Halden zu verhindern und gleichzeitig Transportmittel zu sparen, wurden die in fester Form monatlich mit etwa 350 to anfallende hoch-CaCl₂-haltige Abfallschmelze einschließlich des Schlammes aus den Elektrolysen, weiter die monatlich mit etwa 200 to entstehenden Abräum-Rückstände der Chlorierer durch Lösen in Wasser oder in dem schwach sauren Werksabwasser beseitigt. Das Auflösen erfolgte je to in etwa 40 Minuten, wobei vom Schlamm etwa 4 % ungelöst zurückblieben, in einem ausgemauerten Lösebehälter. In den nach der Niederschrift des Berichtes vergangenen Jahren ist ein großer Teil der wasserfreien Badschmelze als Streusalz für die Elektrolyse und nach Zusatz von etwas Flußspat als Schutzsalz für das Einschmelzen von Metallspänen und -Abfällen verwendet worden, sodaß nur noch ein geringer Teil der festen Abfallstoffe durch Auflösen zu beseitigen ist.

Die Beseitigung der flüssigen Abfallstoffe ist durch die Gewinnung technischer verwertbarer Salzsäure durch Destillation der rohen, in den Waschtürmen der Chlorierung anfallenden Umpumpssäure gelöst (vgl. Seite 74 und 75).

Ein besonders breiter Raum wird in dem Bericht dem wichtigsten und am schwersten zu lösenden Problem der gasförmigen Abfallstoffe gewidmet. Durch systematisch und während längerer Zeit an den verschiedenen Anfall- oder Durchgangs-Stellen im Werk gemachten Gasanalysen wird ein Überblick über die Menge der schädlichen Gase während der verschiedenen, an den einzelnen Apparaten sich abspielenden Betriebsvorgänge gewonnen. Nach der Zusammenführung der Abgase aus der Aufbereitung, den Chlorierungen und Elektrolysen in den Schornstein wurden folgende Gehalte als Mittelwerte festgestellt:

Cl ₂	HCl	SO ₂
mg./ebm 321	217	342 mg./ebm
Da stündlich eine Abgasmenge von 450 000 ebm insgesamt anfällt, so errechnet sich die Menge der täglich den Kamin passierenden, schädlichen Gase zu folgenden Werten:		
Cl ₂	HCl	SO ₂
kg./Tag 3456	2376	3672 kg./Tag

Im Kamin der Gießerei wurden 810 mg SO₂/ebm gefunden. Für die gesamte tägliche Abgasmenge von 1,9 Millionen ebm wird eine Menge von 1539 kg SO₂/Tag berechnet. Diese Zahlen zwingen zur größten Aufmerksamkeit und erfordern alle Bemühungen zu ihrer Herabsetzung. Bei der Betrachtung dieser Werte ist zu berücksichtigen, daß sämtliche Abgase in den Betrieben mit Wasser gewaschen werden, bevor sie in die Schornsteine gehen. Es wird die Art und der Umfang der möglichen Pflanzen-schäden besprochen und eine Reihe von Versuchen zur Herabsetzung des

- 130 -

- 130 -

Gehalts der Abgase an schädlichen Stoffen beschrieben. So gelang es z.B., durch Waschen eines Teiles der aus der Kathodenabsaugung der Elektrolyse anfallenden Gase mit Kalkmilch (57,4 g CaO/l) Cl₂ und HCl vollständig zu entfernen. Dieser Erfolg in Bezug auf die Beseitigung gasförmiger Abfallstoffe brachte den Neuanfall eines flüssigen Abfallstoffes, nämlich der Hypochlorid enthaltenen Kalkbrühe mit sich, deren Beseitigung nicht ohne Auftreten neuer schädlicher Stoffe möglich ist.

Ein anderer Weg wurde gefunden, dessen Wirksamkeit aber erst erprobt werden muß. Es sollen FeCl₃-Lösungen reduziert und die entstandene FeCl₂-Lösung über den Waschturm so lange umgepumpt werden, bis eine bestimmte HCl-Konzentration vorliegt. Nach jedesmaligem Umpumpen wird die aus der FeCl₂-Lösung entstandene saure FeCl₃-Lösung wieder reduziert. Ist die HCl-Endkonzentration erreicht, so geht die Lösung in die HCl-Destillation. Der Rückstand soll mit MgO neutralisiert und der dabei verbleibende Niederschlag auf die Halde gefahren werden. Mit einer FeCl₂-Lösung gelingt es, Cl₂, HCl und SO₂ vollständig aus den Abgasen zu entfernen.

D. Analyse- und Kontrollmethoden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoff-, wie auch des CO₂-Gehaltes der verkakten Formlinge ist ein Verbrennungsapparat entwickelt worden, der im Bericht (114) beschrieben und dessen Handhabung geschildert ist. Es wird nachstehend der den Gebrauch des Apparates betreffende Teil des Berichts wörtlich wiedergegeben.

Gasvolumetrische Kohlenstoffbestimmung im Formling.

1. Probenahme der verkakten Formlinge

Um einen zuverlässigen Schichtdurchschnitt zu erhalten, hat es sich als notwendig erwiesen, von jedem am Drehofenauslauf gefüllten Faß 2 Formlinge als Probe zu entnehmen. Die müssen in geschlossenen Blechbüchsen aufbewahrt (bis etwa 60 Stück je 8 Std.-Schicht), am Ende der Schicht in einer Mühle zu Pulver gemahlen, dann auf etwa 100 g geviertelt und dieses Viertel nochmals einige Minuten gemahlen werden, um zu einem homogenen Analysemuster zu gelangen.

2. Aufschluß und gravimetrische Gesamt-MgO-Bestimmung

1 g dieses Analysemusters wird auf der analytischen Waage genau abgewogen, in einem 400 ccm Becherglas mit 50 ccm einer 20%igen H₂SO₄ übergossen, mit einem Uhrglas bedeckt und in 30 Minuten bis auf etwa 20 ccm eingedampft. Die Lösung wird mit 10 ccm Wasser verdünnt, durch einen Porzellanfiltertiegel A 1 von 25 mm oberem Durchmesser filtriert und mit etwa 50 ccm einer heißen 1%igen H₂SO₄-Lösung ausgewaschen. Das Filtrat wird auf einen 250 ccm Meßkolben gebracht, abgekühlt und aufgefüllt. 50 ccm (= 0,2 g Einwaage) werden in einem 400 ccm Becherglas mit 60 ccm Zitratlösung (200 g Zitronensäure und 300 ccm NH₃ dosen. mit Wasser auf 2000 ccm) versetzt, im Wasserbecken abgekühlt und an ein Rührwerk gesetzt. Nach Zusatz von 25 ccm einer 10%igen Ammonphosphat-Lösung und Phenolphthalein wird NH₃ 1 : 1 bis zur eben eintretenden Rötung zugetropft. Das

- 131 -

- 131 -

Mg-Ammonphosphat fällt rasch in großen Kristallen aus. Nach 15 Minuten werden 10 ccm NH₃-gasen zugegeben, der Rührer mit HCl (1:9) abgespült und dann das Röhren 2 Stunden fortgesetzt. Die Fällung wird durch einen Porzellan-Filtertiegel A 2 von 35 mm Ø abgesaugt, mit 1%igem kalten NH₃ ausgewaschen und mit 10 ccm Methanol nachgespült. Der Tiegel wird 10 Minuten bei 120 - 150°C getrocknet, dann eine Stunde bei 900° geglättet, 1 Stunde im Exsiccator erkalten lassen und gewogen.

$$100 \text{ mg Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 18,1 \% \text{ MgO}$$

(Die Zitratmethode ist nur für kalkarme Lösungen brauchbar. Der nach der Zitratmethode ermittelte Wert ist reproduzierbar, aber meist einige Zehntel Prozent zu hoch; ganz genaue Werte werden nur nach vorheriger doppelter Fällung von Al und Fe mit Ammoniak und Ca und Oxalsäure erhalten).

3. Gasvolumetrische Kohlenstoff-Analyse

Der den Säureunlöslichen Rückstand enthaltende Tiegel wird 30 Minuten bei 150° getrocknet. Der Filterkuchen wird mit einem Spatel vorsichtig zerdrückt, mit Kupferoxyd innig gemischt und mit einer Schicht Kupferoxyd überdeckt, so daß der Tiegel etwa zur Hälfte gefüllt ist.

Der Verbrennungsöfen wird etwa 1 1/2 Stunden vor der Benutzung mit 4 Amp. belastet angeheizt; wenn das Thermoelement 820° zeigt, wird die Belastung auf etwa 3,7 Amp. verringert, welche zur Aufrechterhaltung dieser Temperatur genügen. Während der Anheizperiode läßt man bereits das Kühlwasser laufen und einen langsamem Sauerstoffstrom durch den Ofen gehen, der durch Hahn 2 austritt.

Vor Beginn der Verbrennung überzeugt man sich, daß die beiden Bürstten und das Absorptionsgefäß bis zur Marke gefüllt, die Hähne 3 bis 9 geschlossen sind und die Niveau-Flaschen unten stehen. Der Sauerstoffstrom wird auf das für die Verbrennung geeignete Tempo eingestellt etwa 35 mm am Strömungsmesser. Dann wird der Quetschhahn der Sammelpipette ganz zugeschraubt, Hahn 3 und 4 geöffnet und sofort nach Schließen des Hahnes 2 der Einsatz des Verbrennungsrohres mit der rechten Hand herausgenommen, wobei die linke Hand den Gummistopfen des Messingkühlers zur Vermeidung des Druckes auf das Verbrennungsrohr hält. Der Porzellanfiltertiegel wird mit einer Tiegelzange auf den Einsatz gesetzt und durch Umschließen mit der Ausbuchtung der Tiegelzange gehalten, das Rohr sofort gut eingesetzt und der Sicherungsarm vorgelegt. Der jetzt unter dem Druck des Sauerstoffstromes stehende Ofen wird sofort entlastet durch Öffnung des Quetschhahnes der Sammelpipette. Dabei ist nur der Strömungsmesser zu beobachten und der Durchfluß des Niveau-Wassers mit dem Quetschhahn zu regeln, daß kein Zurückdrücken stattfindet. Nach Ablauf der ersten 200 ccm erfolgt der Durchtritt der Blasen regelmäßig. Von jetzt an ist der Quetschhahn allmählich nur so weit zu lüften, um die durch die Verminderung des Niveauunterschiedes verkleinerte Sauerstoffzufuhr zu kompensieren. Mit dem Quetschhahn vor dem Strömungsmesser wird der Gasstrom so eingestellt, daß die ersten 400 ccm in je etwa 3 Minuten für 100 ccm aufgefangen werden: 35 mm Strömungsmesser. Schließlich wird der Quetschhahn so weit geöffnet, daß die letzten 400 ccm in je etwa

- 132 -

- 132 -

2 Minuten durchfließen: 50 mm am Strömungsmesser. (Die ersten 100 cm laufen wegen der einsetzenden Verbrennung meist etwas rascher durch). Grundsätzlich soll der Gasstrom so reguliert werden, daß der Sauerstoff während der Verbrennung wesentlich langsamer durchtritt, als während der Ausspülung der Apparatur. Normalerweise soll die Verbrennung 20 Minuten in Anspruch nehmen, sie darf auf keinen Fall unter 15 Minuten vor sich gehen.

Kurz vor Erreichen der 800 cm Marke wird Hahn 3 geschlossen und unmittelbar darauf Hahn 2 geöffnet. Jetzt wird die Niveau-Flasche der Sammelbürette hochgenommen, Hahn 5 und 6 geöffnet und das Gas bis zur 0-Marke der Sammelbürette herausgedrückt. Hahn 5 wird geschlossen und nach Zuschrauben des Quetschhahnes der Sammelbürette und Öffnen von Hahn 3 ist die Apparatur für die nächste Verbrennung fertig. Bei Serienanalysen wird diese sofort angesetzt, und wenn die Verbrennung gleichmäßig in Gang ist, wird die Zwischenzeit bis zur Beendigung zur Analysen des in der Meßbürette enthaltenen Gase benutzt.

Bei untenstehendem Niveaugefäß wird Hahn 7 geöffnet, worauf der Meniskus bis zur 0-Marke fällt; Ablesung der Gastemperatur. Jetzt wird Hahn 7 geschlossen, die Niveau-Flasche gehoben, Hahn 8 geöffnet, das Gas überdrückt und Hahn 8 wieder geschlossen. Das Gas bleibt 5 Minuten in der Absorptionsbürette, wird dann zur Ausspülung und neuen Benetzung mit untenstehender Niveau-Flasche nach Öffnen von Hahn 8 wieder fast vollständig zurückgezogen, dann durch Heben der Niveau-Flasche wieder in das Absorptionsgefäß gedrückt. Nach einer Minute wird bei untenstehender Niveau-Flasche das Gas in die Meßbürette bis zum Erreichen der Marke des Absorptionsgefäßes zurückgezogen, Hahn 6 und 8 geschlossen. Das Gas bleibt bis zur Erreichung der vor der CO₂-Absorption abgelesenen Temperatur (auf 0,5° genau, Dauer 2 bis 4 Minuten) stehen. Dann erfolgt die Ablesung des Flüssigkeitsstandes aus Heben der Niveau-Flasche, bis deren Meniskus mit dem der Bürette in gleicher Höhe steht. Darauf wird die Niveau-Flasche gehoben, Hahn 6 und 7 geöffnet und das Gas bis zur Marke herausgedrückt. Damit ist die Absorptions-Apparatur zur nächsten Bestimmung frei.

Zeitbedarf für die C-Bestimmung in Formlingen:

Einwaage und Aufschluß	35 Minuten
Filtrieren und Auswaschen	45 "
Trocknen	30 "
Verbrennen und Absorption	30 "
insgesamt	2 Stunden 20 Minuten

Bei sorgfältiger Probevorbereitung beträgt die Genauigkeit der Analysen bei 1 g Einwaage und 12 % GF = 0,1 % C.

4. Berechnung des C-Gehaltes

Die Berechnung des C-Gehaltes erfolgt mit der "Gasreduktions-Tabelle" und der Tabelle "Volumetrische Bestimmung wichtiger Gase" in den "Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker" von Küster-Thiel.

Gefunden: 212 cm CO₂ bei 15,5° und 763,0 mm. (Der Barometerstand wird auf 0,5 mm, die Temperatur auf 0,5° abgerundet).

- 133 -

- 133 -

Zunächst wird die Korrektion für den Wasserdampfgehalt des Gases vorgenommen. In der Gasreduktionstabelle findet man für 15,5 $P_w = 13,2 \text{ mm}$, abgerundet 13 mm.

$$763 - 13 = 750 \text{ mm.}$$

Für die Gasreduktion auf 0° und 760 mm findet man in der Tabelle unter $p = 750$ und $15,5^\circ$ (durch Interpolation zwischen 15 und 16°) den Logarithmus 06 731.

Bei Umrechnung des in der Gasreduktionstabelle gegebenen Stickstoffes auf Kohlensäure findet man in der Tabelle "Volumetrische Bestimmung wichtiger Gase" den Logarithmus 19 889 und beim Einsetzen des Verhältnisses CO_2 zu C (Logarithmus 43 573) ergibt sich der konstante Faktor: Logarithmus 63 462.

Zu diesen beiden Logarithmen tritt noch der Logarithmus der gefundenen ccm CO_2 .

$$\begin{array}{r} \log 63 462 \text{ konstanter Faktor} \\ " + 06 731 \text{ Gasreduktion} \\ " = 32 634 \text{ ccm } \text{CO}_2 \text{ (Beispiel: 212 ccm)} \\ \hline \log 02 827 = 10,7 \% \end{array}$$

In erster Annäherung entsprechen 20 ccm $\text{CO}_2 = 1 \% \text{ C}$.

5. Gasvolumetrische Kohlendioxydbestimmung

Die Zersetzung der Karbonate erfolgt mit 50%igem H_2SO_4 , in einem 150 ccm-Stehkolben mit aufgesetztem Kühler und Tropftrichter. Am oberen Ende des Kühlers ist ein U-Rohr angeschlossen, dessen Rundung mit Glaskugeln und einigen ccm Wasser gefüllt ist. Bei Einzelanalysen leitet man den CO_2 -Strom durch Hahn 9, 5 und 6 direkt in die Meßbürette, bei Serienanalysen durch Hahn 9 und 4 in die Sammelbürette.

CO_2 - Bestimmung in verkochten Formlingen

2 g der analysenfertig vorbereiteten Substanz werden in den 150 ccm-Kolben eingewogen, mit 10 ccm Wasser aufgeschlämmt, der auf den Kühler gesetzt und Hahn 9 und 4 geöffnet, worauf das Ni-vesu der Sammelbürette einige cm fällt. Nun lädt man durch Öffnen des Hahnes im Tropftrichter langsam 70 ccm kalte H_2SO_4 1 : 1 einfliessen; der Hahn wird geschlossen, wenn noch einige ccm H_2SO_4 im Trichter sind, um eine Kontrolle für dichten Abschluss zu haben. Jetzt wird durch eine untergesetzte Flamme in 8 - 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Schon während des Erhitzen setzt die CO_2 -Entwicklung ein. Kurz vor dem Sieden wird der Brenner entfernt, da sonst Schaumblasen in den Kühler gerissen werden. Dann kocht man 10 Minuten mit kleiner Flamme, entfernt den Brenner und gießt in den Tropftrichter 70 ccm heißes Wasser. Dieses lädt man langsam in die H_2SO_4 laufen und saugt anschließend in etwa 5 Minuten mit dem Unterdruck der Meßbürette einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat. Dann wird Hahn 9 geschlossen, der Zersetzungskolben abgenommen und der Apparat mit Wasser gespült. Das Gas wird in die Meßbürette überführt und die Absorption der Kohlensäure wie üblich vorgenommen.

Die Berechnung des CO_2 erfolgt in der gleichen Art, wie weiter oben für Kohlenstoff beschrieben wurde. Als konstanter Faktor,

- 134 -

- 134 -

in dem die 2 g-Einwaage bereits berücksichtigt ist, ist hier einzusetzen der Logarithmus 89 786. In erster Annäherung entsprechen 11 ccm = 1% CO₂. Der Gehalt der eingesaugten Luft an CO₂ (600 ccm mit 0,03 % CO₂ = rund 0,2 ccm CO₂) liegt unter der Ablesegenauigkeit.

Dauer der Analyse:	Einwiegen, ansetzen	5 Minuten
	Erhitzen zum Sieden	8- 10 "
	Kochen	10 "
	Ausspülen	5 "
	Absorption	10 "
	insgesamt	40 Minuten

Die CO₂-Werte sind ausgezeichnet reproduzierbar, und die Analysenstreuung ist noch kleiner als bei den Kohlenstoffbestimmungen. Der maximale Fehler beträgt bei 2 g Einwaage und einem mittleren Gehalt von 20 % CO₂ ± 0,1 % CO₂.

6. Zum Aufbau der Apparatur.

Die Zusammenstellung des Apparates geht aus der anliegenden Skizze hervor. Das Fassungsvermögen der Büretten wurde bedingt durch die Größe der Einwaage; durch Versuche war ermittelt worden, daß Einwaagen unter 1 g keine ausreichende Sicherung für reproduzierbare Mg- und C-Werte geben. Es sollen hier nur einige Vorsichtsmaßregeln für die Verwendung des Apparates gegeben werden.

Das Verbrennungsrohr aus durchsichtigem Quarzglas ist mit genügendem Spielraum in den Ofen einzusetzen, muß aber vor jeder Beanspruchung auf Druck geschützt werden, um ein Abbrechen der Kapillare zu verhüten. In der Gummidverbindung der Kapillare muß das Quarzrohr direkt an das Glasrohr stoßen, um einen Angriff des heißen Sauerstoffstromes zu verhindern. Die Gummidverbindungen wird zweckmäßig jeden Monat erneuert. Zu lösende Gummidverbindungen werden zweckmäßig mit einer Rasierklinge der Länge nach aufgeschnitten.

Das Verbrennungsrohr trägt unternhalb des Ofens einen Messingkühler, um ein Ansammeln des Gummistopfens zu verhindern. Der Raum zwischen Rohr und innere Kühlerwand ist zur guten Wärmeübertragung mit Kupferoxyd gefüllt.

Bei Einschaltung des Ofens wird auch stets gleich das Kühlwasser angestellte, um die Apparatur auf konstante Temperatur zu bringen. Das als verdrehter geformte, zum Tragen des Tiegels bestimmte Innenrohr ist zur Hälfte mit losem Asbest gefüllt, um die Strahlung durch das klare Quarzglas zu vermindern. Das Rohr mit dem Thermoelement aus Ni-Ni-Cr. von 0,5 mm Ø wird mit einem halbierten Gummischlauch so eingesetzt, daß ein Kanal für Luftzutritt freibleibt.

Der Gummistopfen, mit dem das Quarzrohr in den Messingkühler eingesetzt ist, wird nach unten mit einem Asbest-Ring abgedeckt, um ihn gegen Berührung durch glühende Tiegel beim Öffnen des Ofens zu schützen.

Man prüft die nicht angeheizte Apparatur auf dichten Abschluß, indem man den Sauerstoff zuführenden Kapillarschlauch vor dem Quarzrohr mit einem Schraubquetschhahn verschließt und nach Schließen der Röhne 2, 5 und 9 und Öffnen der Röhne 3 und 4 den Quetschhahn

- 135 -

- 135 -

der Sammelbürette öffnet. Der Meniskus darf dann nur um einige ccm sinken, entsprechend dem Unterdruck des Niveau-Unterschiedes.

Der Sauerstoffstrom wird aus einer Bombe mit Ventil und Druckmesser entnommen und durch einen mit gekörntem Natronkalk gefüllten Trockenturm geschickt, dessen Füllung alle 3 Monate zu erneuern ist. Die Spiral-Waschflasche ist mit conc. H_2SO_4 gefüllt. Der Strömungsmesser (Manometerflüssigkeit: Quecksilber) gestattet die genaue Regelung des Sauerstoff-Durchgangs während der Verbrennung. Die eingebauten Strömungsmesser haben annähernd gleichen Gasdurchlaß für gleiche Druckdifferenz. Im Durchschnitt ergaben sich folgende Durchflußzahlen:

Bei 30 mm :	800 ccm in 26,0 Minuten
60 mm :	800 ccm in 13,0 Minuten
90 mm :	800 ccm in 8,5 Minuten
120 mm :	800 ccm in 6,5 Minuten.

Daraus ergeben sich die bei der Verbrennung einzuhaltenden Strömungsgeschwindigkeiten in der ersten Hälfte zu etwa 35 mm, in der zweiten Hälfte zu etwa 50 mm Druckdifferenz.

Bei häufiger Benutzung läßt man am besten dauernd einen langsamem Sauerstoffstrom durch den Apparat gehen. Bei Neuazstellen des Sauerstoffs nimmt man den Schlauch am Reduzierventil der Bombe ab, stellt hier zunächst einen ganz langsamem Sauerstoffstrom ein, setzt dann den Gummischlauch bei geschlossenem Quetschhahn auf und reguliert jetzt mit diesem den Gasstrom. Andernfalls kommt es leicht zu plötzlichem Durchtreten des Sauerstoffes, wobei die Manometerflüssigkeit herausgedrückt wird. Während des Anheizens läßt man zum Ausspülen bei geöffnetem Hahn 1 und 2 einen langsamem Sauerstoffstrom durch den Apparat gehen. Zu Beginn der Verbrennung sind die Gase stets etwas rauhig. Die Genauigkeit der Analyse wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Der elektrische Ofen ist aus einem 145 mm langen Marquard-Rohr von 36 mm lichtem Ø durch Einschneiden einer Spirale und Aufwickeln von 4,5 m (plus 0,5 m für das Herausführen der Drahtenden) Chromnickeldraht von 0,75 mm Ø hergestellt. Oben und unten ist durch Aufsetzen von Asbestscheiben ein guter Halt für die Umhüllung mit Thermofin geschaßen, und gleichzeitig wird nach Einfüllen des Isoliermaterials (Diatomit) durch einfaches Aufsetzen des Deckels gute Abdichtung erzielt. Zur Schonung der Wicklung soll der Ofen, da stets genug Zeit zum Anheizen zur Verfügung steht, nie mit mehr als 4 Amp. belastet werden. Außer dem Schiebewiderstand ist ein fester Widerstand aus 8 m Chromnickeldraht 0,75 mm Ø mit mehreren Anzapfungen eingebaut, so daß stets der etwa 1 Amp. betragende Variationsbereich des Schiebewiderstandes auf 3,5 - 4,5 Amp. eingestellt werden kann.

Die Apparatur ist mit Sammel- und Meßbürette versehen, um bei Serienanalysen eine möglichst grobe Ausnutzung zu erzielen. (Drei C-Bestimmungen in 1 Stunde).

Es wurde festgestellt, daß als Niveau-Flüssigkeit mit CO_2 gesättigtes Wasser verwendet werden kann. Bei frischer Inbenutzungsnahme müssen erst 2 bis 3 normale Verbrennungen durchgeführt werden, um das Wasser bei den in Betracht kommenden Partialdrucken von O_2 und CO_2 zu sättigen. Dann sind, soweit das die Beschaffenheit des zu untersuchenden Materials überhaupt zuläßt, bei sorgfältigem

- 136 -

Arbeiten ohne weiteres Werte zu erhalten, die mit den gravimetrisch ermittelten übereinstimmen. Die mit Kohlensäure gesättigte Niveauflüssigkeit gibt an das bei der Zurücknahme des nicht absorbierten Anteiles ja nur aus Sauerstoff bestehende Gas CO_2 so langsam ab, daß in 15 Minuten noch keine Volumenzunahme zu beobachten ist. Bei Nichtbenutzung der Apparatur sind die Büretten stets gefüllt und die Niveauflaschen mit einem Korkstopfen verschlossen zu halten. Bei etwaiger Neufüllung des Niveau-wassers ist darauf zu achten, daß im Gummischlauch keine Luftblasen zurückbleiben.

Die Büretten sind vor Erschütterung zu schützen, da bei der Weite für die Herstellung verschmolzenen Rohre leicht Spannungen ausgelöst werden. Die Büretten sind so einzubauen, daß ihr Gewicht auf dem unteren Gummistopfen ruht.

Die Kalibrierung der Sammelpipette dient nur zur Kontrolle des gleichmäßigen Durchganges der Verbrennungsgase und der Abmessung eines ungefähr 800 ccm befragenden Volumens. Noch bei einem Gehalt von 350 ccm CO_2 hat sich der verbleibende Sauerstoff-Überschuß als zureichend für die quantitative Überführung erwiesen. Während der ganzen Verbrennungszeit bleibt die Niveauflasche der Sammelpipette unten stehen.

Die genaue Abmessung des Gasvolumens erfolgt nach Überdrücken in die Meßbürette. Es hat sich als praktisch erwiesen, stets auf denselben 0-Punkt einzustellen, wodurch infolge der Teilung der Pipette von unten nach oben bei der späteren Ablesung des absorbierten Gasvolumens sofort die ccm CO_2 gefunden werden. Die Einstellung des 0-Punktes wird dadurch erleichtert, daß die Wasserfüllung so eingestellt wird, daß in der Nullstellung der Pipette der Meniskus der auf ihrem Platz stehenden Niveauflasche in gleicher Höhe liegt.

Das Absorptionsgefäß ist zur Erzielung einer großen Oberfläche mit Drahtnetz-Spiralen gefüllt. Verwendet wird eine Lösung von 250 g NaOH in 1 800 ccm Wasser. Sie ist bei dauernder Benutzung der Apparatur jede Woche zu erneuern. Das Entleeren der gebrauchten Lösung geschieht dann nach Öffnen von Hahn 7 und 8 durch einen Heberschlauch in der Niveauflasche. Diese trägt zum Schutze gegen CO_2 in der Luft ein Natronkalk-Rohr.

Der Ansatzteil mit dem Hahn 2 dient dazu, um das bei der Verbrennung (namentlich bei Torf, dessen C-Gehalt mit der Apparatur natürlich auch bestimmt werden kann) entstehende und im Kühl器 kondensierte Wasser aus der Apparatur zu drücken. Sämtliche Hähne sind jeden Monat einmal vorsichtig herauszunehmen, mit Filterpapier zu stäubern und mit Vaseline zu fetteten.

Für das Arbeiten mit der Apparatur ist vor allem darauf zu achten, daß bei allen Überführungen erst die Niveauflasche zur Hand genommen wird, bevor irgend ein Hahn geöffnet wird. Geschwindigkeit und Einstellung der Marken wird durch neben oder Senken bewirkt, die Hähne werden dann erst bedient.

Zu beobachten ist stets die steigende Flüssigkeitssäule. Tritt durch Versagen einmal Wasser durch die Hähne der Absorptionsbüretten, so genügt es, diese durch Hahn 7 mit Sauerstoff herauszu- drücken. Sollte aber einmal Natronlauge durch Hahn 8 in die Leitung treten, so muß nach Abnehmen des Absorptionsgefäßes der benetzte Teil mit schwach angeseuertem Wasser bis zur absoluten Alka-

lifreiheit ausgespült werden. Muß aus irgend einem Grunde, beispielsweise durch versehentliches zu rasches Verbrennen - das die Gefahr der Unvollständigkeit in sich trägt - die Verbrennung unterbrochen werden, so wird zunächst der Tiegel herausgenommen, das bereits in der Sammelbürette enthaltene Gas durch Hahn 7 entfernt und dann die ganze Apparatur durch einen kräftigen Sauerstoffstrom, den man durch Hahn 7 austreten läßt, mindestens 10 Minuten gespült.

Es kommt zuweilen vor, daß etwas Kupferoxyd in die Kapillare hoch gerissen wird und sich dort festsetzt. während der Verbrennung macht sich dies dadurch bemerkbar, daß der Gasstrom infolge der Abbremsung nicht mehr so rasch der Stellung des Quetschhahnes folgt. Nach fertiger Verbrennung dreht man die Schlauchverbindung der Quarzkapillare mit dem Glaswinkel an diesem herauf, bis er beiseite gerückt werden kann und stölt dann - bei herausgenommenem Verdränger mit einem dünnen Stahldraht durch die Kapillare am Quarzrohr.

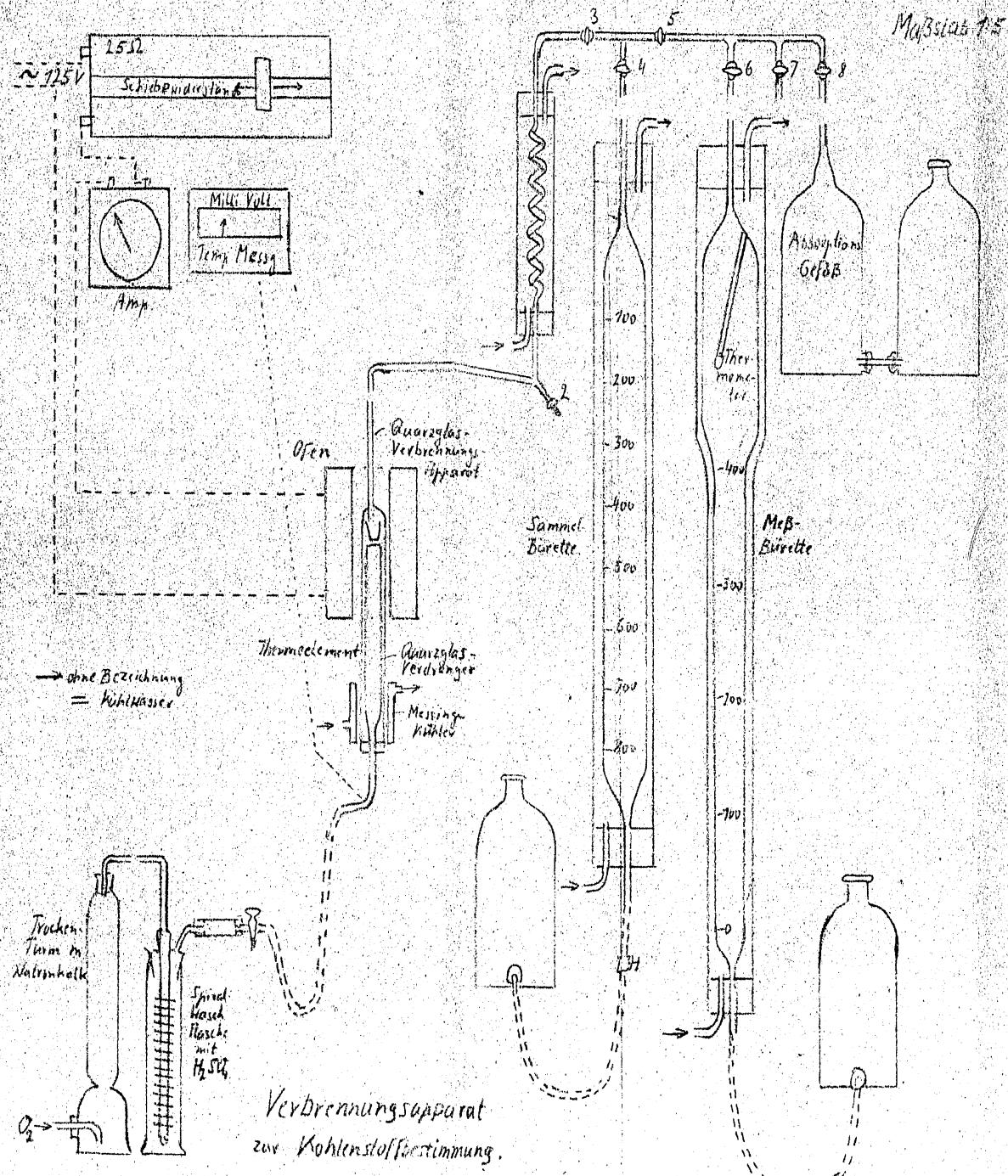
Der Apparat darf während der Verbrennung nicht verlassen werden.

Das Verfahren liefert bei einiger Übung, wie viele gasvolumetrische Methoden, mit geringer Mühe genaue Werte. Der Apparat wurde von Herrn Dr. R Schulze, Anorganisches Laboratorium der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Bitterfeld, konstruiert und genauestens nach allen Richtungen hin geprüft.

nach allen Richtungen hin geprüft.

In einer weiteren Arbeit (115) werden die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Magnesiumgehaltes kritisch auf die Möglichkeit ihrer Benutzung bei der Untersuchung der Ausgangs- und Zwischenprodukte des Magnesiumbetriebes untersucht. Die gravimetrische Mg-Bestimmung wird stets durch Fällung des $MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$ aus Lösungen durchgeführt, welche von ihrem Gehalt an Al, Fe und Ca sorgfältig befreit worden sind. Bei der Kalkfällung muß ein möglichst kleiner Überschuß an Oxalat angestrebt werden, weil die anschließende Fällung des Magnesium-Ammon-Phosphates bei Anwesenheit größerer Oxalatmengen unvollständig wird. Zur Kalkfällung werden, abhängig vom Gehalt der Aufschlußlösungen an Alkalien bzw. Ammoniak, zwei Wege vorgeschlagen: In alkalifreien oder -armen Substanzen wird der Kalk aus Methanol-Lösung als Gips und zum zweiten Male als Oxalat gefällt. In alkali- und ammoniak-haltigen Lösungen wird eine doppelte Fällung als Oxalat durchgeführt. Bei Anwendung der Methanolmethode wird zuerst die Gipsfällung vorgenommen, dann aus dem Filtrat das Methanol verdampft und erst dann Al, Fe abgeschieden, weil das Methanol diese letzte Fällung stört. Titrimetrisch kann Magnesium durch Fällung mit n/1 Kalilauge, Absitzenlassen des $Mg(OH)_2$ -Niederschlags und Rückfiltration des Leugeüberschusses mit n/10 Schwefelsäure bestimmt werden. Die abgesetzte oder durch Filtrieren vom $Mg(OH)_2$ -Niederschlag befreite alkalische Lösung muß sofort mit Säure zurücktitriert werden, um den starken Einfluß der Luft-Kohlensäure, der Hauptfehlerquelle dieser Methode, auszuschalten. Um eine vollständige Fällung des $Mg(OH)_2$ zu erreichen, muß die Menge der zugesetzten Lauge so abgestimmt werden, daß zur Rücktitration mindestens 5 ccm höchstens 25 ccm n/10 H_2SO_4 erforderlich sind, weil nur in diesen Grenzen eine Mitfällung von $Ca(OH)_2$ eintritt. Die Abweichung der titrimetrisch bestimmten von den gravimetrisch erhaltenen Werten beträgt ziemlich gleichmäßig etwa 0,5 % des MgO-Gehaltes, bzw. etwa 1 % des $MgCl_2$ -Gehaltes. Daraus ergibt sich, daß in Substanzen niedrige

-138-



- 138 -

gen Mg-Gehaltes durch Titration Werte erhalten werden, welche den gravimetrisch bestimmten in der Genauigkeit sehr nahe kommen. Für Substanzen mit hohem MgO-Gehalt ist dagegen wegen der viel größeren absoluten Fehler eine titrimetrische Mg-Bestimmung unvorteilhaft.

In dem Bericht werden Einzelvorschriften für die verschiedenen, normalerweise zur Untersuchung kommenden Substanzen gegeben und die Rechnungsfaktoren mitgeteilt.

Im Bericht (116) wird eine Analysenmethode zur schnellen aber trotzdem genauen Bestimmung des MgO-Gehaltes in der Bittererde mitgeteilt, welche auf einem Lösen der Probe in HCl bekannten Gehaltes und einer Rücktitration des Säureüberschusses beruht. Um den Einfluß von bei der Säurezugabe etwa freiwerdender CO₂ auszuschalten, wird die salzaure Lösung vor dem Zurücktitrieren aufgekocht. Wenn dabei in genügend verdünnter Lösung gearbeitet wird, so treten, wie durch Versuche nachgeprüft wurde, keine HCl-Verluste beim Austreiben der CO₂ ein. Da CaO, Cl und SO₃ bei der Untersuchung der Bittererde in Teutschenthal sowieso für die einzelnen Proben getrennt bestimmt werden, und sich der Gehalt an diesen Stoffen sehr genau ermitteln läßt, dürfte der durch die Einzelbestimmungen verursachte Fehler sehr gering sein. Lediglich der Einfluß eines Gehaltes an Fe und Al ist bei der Rücktitration der überschüssigen Säure auszuschalten. Das geschieht nach den Angaben des Berichtes so, daß die zur Lösung von Fe und Al gebrauchte HCl-Menge durch vollständige Ausfüllung der beiden Chloride mit der entsprechenden NaOH-Menge kompensiert wird. Um Übertitrationen zu vermeiden, wird zuerst mit Methylorange als Indikator titriert (Umschlagsbereich bei pH = 3,1 bis 4,4). Beim Umschlag dieses Indikators auf Gelb sind Fe und Al noch nicht ausgefällt. Bei weiterem Zusatz von 2 - 3 Tropfen NaOH bleibt die Lösung gegen Methylrot (Umschlagsbereich bei pH = 4,2 - 6,3) noch sauer, während der größte Teil der Hydroxyde schon ausfällt. Zu der gelben Lösung gibt man einen Tropfen Methylrot, läßt den Niederschlag absitzen, gießt die Hälfte der rotgefärbten, klaren Lösung ab und titriert in ihr mit weiteren 2 - 3 Tropfen NaOH weiter auf Gelb.

In der Arbeit (120) wird die Teutschenthaler Bittererde und ihre Ausgangsstoffe auf einen Gehalt an Phosphor und Mangan untersucht. Durch qualitative Untersuchung wurde festgestellt, daß sowohl die Bittererde, wie auch die Dolomite von Velden bei Nürnberg, Steeden an der Lahn und Scharzfeld am Marz kleine Mengen von Phosphor und Mangan enthalten, während in der Chlormagnesiumlauge P und Mn nicht nachgewiesen werden können. Neben Fe und Al sind in den Dolomitproben noch Spuren von Ti nachweisbar. Die quantitativen Bestimmungen liefern folgende Mittelwerte:

	D o l o m i t v o n :		
	Bittererde:	Velden:	Steeden:
Gehalt an P %:	0,031	0,029	0,014
Gehalt an Mn %:	0,091	0,075	0,071

Im Bericht (121) wird als Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Bittererde und Oxychlorid-Formlingen die Umsetzung mit Magnesiumtitrid vorgeschlagen, nachdem sich das Verfahren zur Bestimmung der "Verkokungsgüte" (vgl. Seite 50) als für den Betrieb zu zeitraubend hergestellt hat. Trotz des Hinweises, daß bei der gasvolumetrischen Bestimmung des Wassers nach der Umsetzung mit Calciumkarbid als Acetyl ungenaue, besonders in Oxychloridformlingen stets

- 140 -

zu niedrige Werte gefunden werden, hat sich diese Methode als robustes, einfach und schnell durchführbares Betriebsverfahren gehalten, das bei einigermaßen konstantem Betriebsgang wenigstens Vergleichswert liefert.

Als Arbeitsmethode für die Wasserbestimmung mit Mg_3N_2 wird vorgeschlagen: In ein Glasrohr von 20 mm l.º werden zwei, jeweils 5 - 7 cm lange Schichten aus feinstgemahlenem (Rückstand auf DIN-Sieb 100 - 5) Magnesiumnitrid in etwa 5 cm Entfernung voneinander eingebracht. Der zwischen beiden Schichten wird mit Glaswolle ausgefüllt, um die Nitridschichten gegeneinander festzulegen. Das Nitrid wird vor dem Einbringen in das Reaktionsrohr im trockenen Wasserstoffstrom zur Entfernung des in ihm vorhandenen NH_3 ausgeglüht. Nachdem die zu untersuchende feingemahlene Formlingsprobe in einer Menge von 1 - 2 g in ein Porzellanschiffchen eingewogen ist, wird das Schiffchen in das Reaktionsrohr eingeführt und im Rohr die Wasserstoffatmosphäre wieder hergestellt. Während die dem Schiffchen benachbarte Nitridschicht kalt bleibt, wird die von der Probe weiter entfernte, nahe am Abgangsende der Reaktionsgase liegende Nitridschicht auf 600 - 700°C erhitzt. Darauf wird die Substanzprobe langsam angewärmt und ein im kalten Rohrteil sich bildendes Kondensat feiner Tröpfchen durch Fächeln mit der Flamme und mit Hilfe des Wasserstoffstromes allmählich der kalten Nitridschicht zugeführt, wo das Wasser unter Bildung von NH_3 reagiert. Das gebildete NH_3 wird durch den Wasserstoffstrom durch die heiße Nitridschicht einer Vorlage zugeführt, in welcher eine abgemessene Menge HCl enthalten ist. Nach Beendigung der Entwässerungsperiode wird die zu untersuchende Substanz bis auf Rotglut erhitzt und etwa 5 - 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Darauf wird die Heizung abgestellt, die Vorlage nach dem Abkühlen des Apparates im Wasserstoffstrom abgenommen und die in ihr noch vorhandene Restsalzsäure mit Branitrophenol als Indikator titriert. In der heißen Nitridschicht setzt sich die aus dem Wasser der Probe durch Reaktion mit $MgCl_2$ gebildete HCl quantitativ zu NH_3 um.

Mit dieser Methode ist der Trocknungs- und Zersetzungsvorgang von Formlingen aus Magnesit und aus Oxychlorid während der Verkokung, die in einzelne Temperaturstufen unterteilt wurde, verfolgt worden.

Es ist schon mitgeteilt worden, daß die Karbidmethode bei der Bestimmung des Wassergehaltes in Magnesiumoxychlorid zu niedrige Werte liefert. Die Übereinstimmung der von verschiedenen Beobachtern für eine einheitliche Probe ermittelten Wasserwerte ist befriedigend. Als Grund für die nach der Karbidmethode zu niedrigen Absolutwerte wurde beim Suchen nach einer einfachen und genauen Methode zur Wasserbestimmung in Magnesiumoxychloriden gefunden, daß von ihnen ein Teil des Wassers selbst bei Erhitzung bis auf 1200°C hartnäckig festgehalten wird. Die Versuche (117) ergaben als Methode zur Wasserbestimmung in nicht mit Kohle vermischtem, reinem Oxychlorid eine einfache, bei 550°C auszuführende Glühverlustbestimmung, wenn eine Einwaage von 1 g Substanz mit dem gleichen Volumen von PbO gemischt und mit einer etwa 5 mm hohen PbO-Schicht bedeckt in einem Porzellantiegel erhitzt wurde. Das PbO hält die aus dem Oxychlorid entweichende HCl quantitativ zurück und gibt dafür eine äquivalente Wassermenge ab. Als Erhitzungsdauer werden für eine Temperatur von 550°C schon 15 Minuten als zureichend festgestellt, während bei 400°C zwei Stunden erforderlich sind, um reproduzierbare Werte zu erhalten.

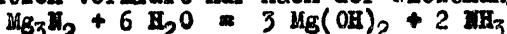
bei dem Versuch zur Feststellung, ob die PbO-Methode auch zur wasserbestimmung in kohlenstoffhaltigen Oxychloridmassen, wie sie im Formling oder Prebling vorliegen, verwendbar ist, zeigte sich, daß auch bei tiefen Temperaturen eine starke Reduktion des PbO zu Pb eintritt. Um auch für C-haltige Oxychloridmassen eine genaue und schnelle wasser-Bestimmungsmethode auszufinden, wurde das im Bericht (116) vorgeschlagene Mg_3N_2 -Verfahren nachgeprüft. In der kalten Mg_3N_2 -Schicht setzt sich H_2O um nach: $Mg_3N_2 + 6 H_2O = 3 Mg(OH)_2 + 2 NH_3$, während in der heißen Schicht die gebildete Salzsäure zum Umsatz kommt, nach: $Mg_3N_2 + 6 HCl = 3 MgCl_2 + 2 NH_3$. Weil nicht festzustellen ist, in welchem Umfang jede der beiden Reaktionen eintritt, ist eine genaue Berechnung nicht möglich; weiter dürfte das in der kalten Schicht gebildete $Mg(OH)_2$ einen Teil der entwickelten HCl festhalten und der Umsatz in der heißen Schicht entziehen. Schließlich wurde durch Versuche wahrscheinlich gemacht, daß ein Teil des in der kalten Schicht gebildeten NH_3 in der heißen Nitridschicht katalytisch wieder zersetzt wird.

Ein Versuch, die PbO-Methode mit dem Mg_3N_2 -Verfahren zu kombinieren, ergab, daß das PbO bei der Untersuchung von Formlingsproben schon durch die in der Kohle vorhandenen Kohlewasserstoffe und auch durch H_2S reduziert wird. Als Substanz, welche nicht durch Kohlewasserstoffe reduzierbar ist, mit H_2S keine Sulfide bildet, und unter quantitativer Aufnahme des HCl eine äquivalente Menge H_2O abgibt, wurde Na_2SO_3 gefunden. Um die freiwerdende HCl quantitativ im Na_2CO_3 aufzufangen, muß es mindestens über $110^\circ C$ erwärmt sein. Es wird vorgeschlagen, auf eine Temperatur von $550^\circ C$ zu gehen, weil dann mit Sicherheit auch evtl. vorhandene $NaHCO_3$ zersetzt ist. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die Analysenprobe mit dem gleichen Volumen Na_2CO_3 gemischt und mit etwas Soda überschichtet werden muß. Die zur Verwendung kommende "wasserfreie" Soda muß durch 2-stündiges Erhitzen auf 550° wasserfrei gemacht werden. Als Ersatz für die bei der Mg_3N_2 -Methode benutzte kalte Nitridschicht wird die Soda zu Tabletten von etwa 8 mm Ø und 2 - 3 mm Stärke gepreßt und in dieser Form durch 2-stündiges Erhitzen auf 550° ebenfalls wasserfrei gemacht.

Zur Herstellung von gut reaktionsfähigem Mg_3N_2 wird angegeben, Bohrspäne von Reinmagnesium in einem, in das Porzellanrohr eines elektrischen Röhrenofens eingeführten Eisenrohr bei etwa $400^\circ C$ mit durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknetem, komprimiertem Stickstoff während 24 Stunden zu behandeln. Nach dieser Zeit wird die Temperatur auf etwa $650^\circ C$ gesteigert und das Durchleiten von Stickstoff während 6 - 8 Stunden weiter fortgesetzt. Die dem Stickstoff-Einleitungsrohr zugekehrte Schicht von Bohrspänen, welche durch den geringen O_2 -Gehalt des Flaschenstickstoffes schwach oxydiert wird, kommt nicht zur Verwendung. Das auf diese Weise hergestellte Mg_3N_2 wird entweder heiß in das Reaktionsrohr in etwa 400 mm langer Schicht eingefüllt, oder in einer Vorratsflasche gut verschlossen verzahrt. Wird das Nitrid kalt in das Reaktionsrohr gebracht, so ist es in diesem durch nochmaliges Erhitzen auf $550 - 600^\circ C$ auf einwandfreien Zustand nachzuprüfen. Ist das Nitrid einwandfrei, so wird die Schicht mit Glaswolle festgelegt. Auf den dem Rohrende abgekehrten Glaswolle-Stopfen werden in einer Schicht von etwa 100 mm Länge Tabletten von wasserfreier Soda, möglichst noch heiß aufgefüllt und ebenfalls mit einem Glaswolle-Stopfen fixiert. Als Reaktionsrohr dient ein Rohr aus Supremixglas von 25 mm I.d. und 1,00 m Länge, das in einen elektrischen Widerstands-Röhrenofen eingeführt werden kann. Die Heizdrahtentwicklung des Ofens ist in zwei getrennte Stromkreise von 400 bzw. 300 mm Länge unterteilt. Die 400 mm lange Heizwicklung nimmt während des Versuches bei 125 Volt Netzspannung einen Wechselstrom von 0,25 Amp. auf und erhitzt die an

dieser Stelle befindliche Nitridschicht auf etwa 120 - 150°C. Durch Überbrücken eines außenliegenden Zusatzwiderstandes kann diese 400 mm lange Zone des Reaktionsrohres mit der gleichen Heizentwicklung auf etwa 550°C zum Nachglühen der Nitridschicht gehalten werden. Die zweite, von der ersten getrennte Heizentwicklung von nur 300 mm Länge ist durch verschiedene Steigung der Drahtwindungen so hergestellt, daß die der Nitridschicht benachbarte, etwa 100mm lange Zone durch steilere Windungen auf 550°C gehalten wird, während sich gleichzeitig eine Zone von 200 mm Länge, welche das Schiffchen mit der Analysenprobe aufnimmt auf 650°C befindet. Das vor dieser Zone auf etwa 20 cm Länge aus dem Ofen herausragende Ende des Reaktionsrohres, das also kalt bleibt und von dem aus als Sperrgas ein Strom von trockenem Stickstoff eingeleitet wird, dient zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit der mit Soda gemischten und überdeckten Analysenprobe vor Beginn der Bestimmung. Um das Schiffchen ist an jedem Ende eine Windung aus Platindraht herumgelegt, um das Supremax-Rohr vor der direkten Berührung mit dem Porzellan des Schiffchens zu schützen und so die Lebensdauer des Glasrohres zu erhöhen. Am anderen Ende des Reaktionsrohres ist eine Waschflasche mit einer bekannten Menge HCl von bestimmtem Gehalt zur Aufnahme des gebildeten NH₃ angeschlossen. Befinden sich die verschiedenen Zonen des Reaktionsrohres auf den genannten Temperaturen, so wird das Schiffchen mit der Probe langsam mit einem durch einen Gummistopfen gasdicht eingeführten Draht aus der kalten Vorzone in die auf 650°C erhitzte Reaktionszone geschoben, nachdem der Stickstoff-strom so eingestellt worden ist, daß etwa 2 - 3 Blasen/sec. durch die Absorptions-HCl hindurchgehen. Nach etwa 50 Minuten Versuchsdauer darf kein NH₃ mehr entweichen, was durch Anhalten einer mit HCl gefüllten Flasche festgestellt werden kann. Die in der Waschflasche vorgelegte n/10 HCl wird dann mit n/10 KOH zurücktitriert. Die erste Bestimmung nach der Neufüllung des Reaktionsrohres ist zu verwerfen. Mit einer Nitridbeschickung können etwa 200 Wasserbestimmungen ausgeführt werden.

Die Reaktion verläuft nur nach der Gleichung:



sodaß sich für die Berechnung ergibt:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{Verbrauchte ccm n/10 HCl} \times 0,541}{\text{Einwaage} \times 100}$$

Im Bericht (120) wird ein Verfahren zur einwandfreien Probenahme aus flüssig abgestochenen MgCl₂ insbesondere zur Bestimmung des MgO-Gehaltes beschrieben. Die MgO-Bestimmung im Abstich der Chlorierer erfolgte bisher so, daß etwa 10 kg Abstich abgeschöpft und in eine Blockform gegossen wurden. Aus dem Block wurden nach der Abkühlung an verschiedenen Stellen Proben entnommen und in einem Durchschnittsmuster das effektive MgO als Differenz aus Gesamt-MgO und halogengebundenem MgO bestimmt. Diese Methode ist schon durch die Probenahme mit großen Fehlern behaftet, wie die erhaltenen, sehr stark schwankenden Analysenwerte zeigen. Schon während des Abkühlens reagiert die Oberfläche des Probeblocks mit der Luftfeuchtigkeit, sodaß an der Oberfläche zusätzlich durch HCl-Abspaltung MgO entsteht. Während der Kristallisation des Probeblocks erfolgt eine Saigerung, welche in dem unteren und in den äußeren Teilen zu höherem MgO-Gehalt gegenüber dem Kern des Blocks führt. Bei der Zerkleinerung des Blocks

und der Herstellung des Analysenmusters wird Wasser aufgenommen.

Um diese Fehlerquellen auszuschalten, wird aus dem flüssigen Abstich mit einem 5 - 7 mm weiten Rohr aus Jenaer Geräteglas oder aus Supremaxglas, das am unteren Ende zu einer Spitze mit etwa 1 mm Öffnung ausgezogen ist und vor der Benutzung angewärmt wird, durch Ein-senken nach Art des Abpipettierens eine Probe entnommen. Nach dem Ab-kühlen werden vom gefüllten Rohr die Teile abgetrennt, in welchen das Salz während des Erstarrens mit der Luft in Berührung war. Dann werden kleine Stücke des Rohres, welche etwa die zur Analyse benötigte Menge an Salz enthalten, abgeschnitten. Die Salzkerne werden sofort durch Zerschlagen der Glasrohrstücke ausgeschält und mit der Pinzette in bereitgestellte, abgewogene Waaggläser eingelegt. Nach sofortigem Verschließen der Waaggläser werden die Proben zur Wiegung gebracht und dann durch Auflösen zur Analyse vorbereitet. Auf diese Weise gelingt es, einwandfreie Analysenmuster fast ohne Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft zu erhalten. Eine Reihe verschiedener, aus dem gleichen Abstich in der beschriebenen Weise nach der "Hebermethode" entnommener Proben ergaben bei der Analyse keine Streuung der Werte. Werden aus einem Abstich zum Vergleich Proben nach den verschiedenen Verfahren entnommen, so werden in den nach der Hebermethode entnommenen Mustern die niedrigsten und damit die wahrscheinlich richtigen MgO-Werte gefunden.

Um für verschiedene MgO-haltige Rohstoffe Vergleichswerte für die Reaktionsfähigkeit zu erhalten, wurde versucht, den Chlorierungsvorgang im Laboratoriumsmaßstab nachzuahmen. Als Testmethode wurde unter anderem auch die "Abschmelzchlorierung" benutzt. Zur Abschmelz-chlorierung wird ein normaler Verbrennungsöfen, wie zur Elementaranalyse üblich, unter 30° gegen die Horizontale geneigt aufgestellt. In ihm wird ein Rohr aus schwerschmelzbarem Gals von 90 cm Länge und 20 mm lichter Weite untergebracht, das eine Einschnürung von 20 auf 5 mm i.d. über eine Länge von etwa 40 mm hat. Diese Einschnürung befindet sich in etwa 50 cm Abstand vom oberen Ende des Rohres. Aus dem zu untersuchenden Material wurden in der ersten Zeit Formlinge unter Zusatz von Torf, Braunkohlemehl und Chlormagnesiumlauge im Laboratorium hergestellt und verkocht. Zum Versuch werden die Formlinge zerkleinert und auf Korngröße zwischen 4 und 6 mm abgesiebt. Zum Versuch werden 15 g dieser gekörnten Probeformlinge in den oberen, über der Einschnürung gelegenen Teil des Rohres eingetragen. In die Formlingsmasse wird ein Thermoelement mit Porzellanschutzrohr so eingeführt, daß sich bei jedem Versuch die Lötstelle des Thermoelementes in Bezug auf die Einschnürung in gleicher Stellung befindet. Die an dem oberen Ende des Rohres entweichenden Abgase werden mit einer Wasserstrahlpumpe unter ganz geringem Zug abgesaugt. Zur Regelung des Zuges ist die Schlauchverbindung von der Pumpe zum Reaktionsrohr über ein T-Stück geführt, durch welches mit einem Schraubquetschhahn regelbare Mengen von Nebenluft angesaugt werden können.

Am unteren Ende des schwer schmelzbaren Glasrohres wird ein konstanter Strom von 50 l Chlor/Stunde eingeleitet, sobald die Probe eine Temperatur von 300°C erreicht hat. Die in der Probe gemessene Temperatur wird um 30°C je Minute gesteigert, und zwar wird der Teil des Rohres erhitzt, welcher mit der Formlingsmasse gefüllt ist. Es ist vorteilhaft, auch den eingeschnürten Teil und ein Stück des unter ihm liegenden leeren Rohres auf der gleichen Temperatur zu halten.

- 144 -

Dieser leere Raum nimmt die abgeschmolzene Masse auf, deren MgO-Gehalt nach der Chlorierung zu bestimmen ist. Während des Erhitzen wird die Formlingsmasse beobachtet und eine Zeit-Temperatur-Kurve aufgenommen. Das Beobachten der Formlingsmasse lässt sich dadurch erleichtern, daß in der das Rohr über der Einschnürung abdeckenden Kachel eine Öffnung angebracht wird, durch welche es möglich ist, die Einschnürung des Rohres und die unmittelbar darüberliegende Formlingsmasse zu beobachten, ohne gezwungen zu sein, die Kachel abzuklappen.

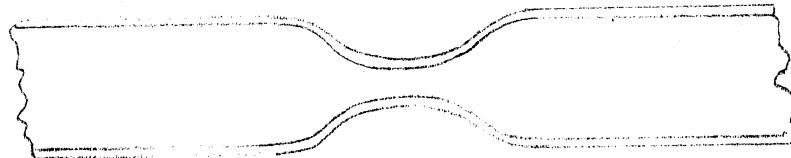
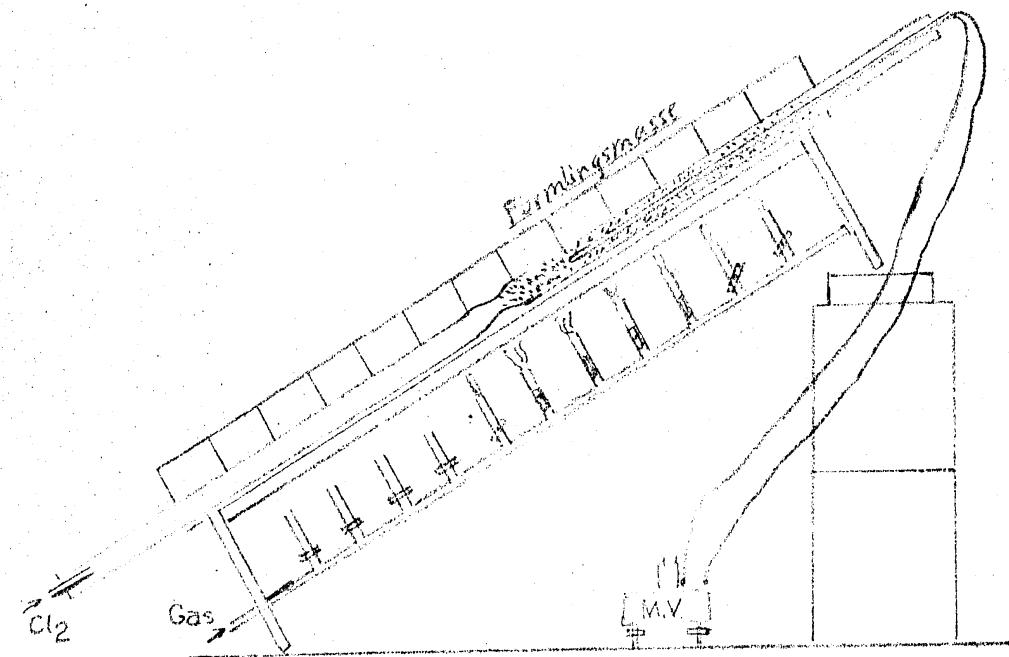
Bei einer bestimmten Temperatur fängt die Formlingsmasse an zu sintern und schmilzt kurz danach zusammen. Die Schmelze verbleibt aber wegen ihrer hohen Viskosität zunächst noch über der Einschnürung und wird dort so lange weiter aufchloriert, bis ihre Viskosität so weit herabgesetzt ist, daß die Schmelze durch die Einschnürung hindurchtreten kann. Im unteren, kälteren Teil des Rohres erstarrt die Schmelze. Nun wird das Chlor und das Heizgas abgestellt und nach dem Erkalten das abgeschmolzene Material entnommen und auf seinen Gehalt an MgO untersucht. Dieser MgO-Gehalt der abgeschmolzenen Masse lässt ebenso wie die Chlorierungsdauer und das Temperaturintervall des Abschmelzens Rückschlüsse auf die Reaktionsfähigkeit des für die Formlinge verwendeten Rohstoffes zu.

In der gleichen Apparatur, welche auf Seite 145 schematisch dargestellt ist, lässt sich ein anderer Test zur Beurteilung der Reaktionsfähigkeit von MgO, die "Stufenchlorierung" durchführen, eine verhältnismäßig zeitraubende Methode. Mit jeweils 15 g einer zwischen 4 und 6 mm Korngröße liegenden Formlingsprobe wird eine Chlorierung im Chlorstrom von 50 l/Stunde mit gleichmäßig um je 30°C in der Menge steigender Temperatur durchgeführt, aber jeweils nach Erreichen von 100°, 200°, 300°, 400° bzw. 500°C unterbrochen und nach dem Abkühlen mit einer neuen Probe bis zur nächsthöheren Temperaturstufe wiederholt. In den bei den einzelnen Temperaturstufen erhaltenen Proben wird der Gehalt an MgCl₂ bestimmt. Der Verlauf der Kurve: Gebildetes Chlorid - Temperatur lässt wiederum Schlüsse auf die Reaktionsfähigkeit des angewandten MgO-haltigen Rohstoffes zu.

Statt des zeitraubenden Umweges, aus dem zu prüfenden MgO unter Zusatz von Torf und Kohle Formlinge herzustellen und zu verkoken wird im Bericht (121) vorgeschlagen, eine Standardmischung aus MgCl₂, H₂O und Braunkohlenmehl in bestimmter Menge mit einem festgelegten Anteil des zu untersuchenden MgO zu mischen, aus der Mischung Tabletten zu pressen und diese Tabletten einer Abschmelzchlorierung zu unterwerfen. Bei diesem Verfahren wurde beobachtet, daß sehr reaktionsfähige Oxyde als Zusatz zur Standardmischung beim Überleiten von Chlor ohne äußere Heizung Temperatursteigerungen bis zu etwa 2700°C in ca. 3 Minuten ergeben, worauf der Chlorierungsvorgang durch den hohen Wärmebedarf der eingetretenden Wasserverdampfung abgebremst wird, und die Versuchschlorierung bei heizung von außen zu Ende geführt werden muß. Bei der Untersuchung besonders aktiver Magnesiumoxyde war es, in Abänderung des geschilderten Verfahrens, vorteilhaft, die Magnesia nur mit Braunkohlenmehl zu mischen, zu Tabletten zu verpressen und dann zu chlorieren. Die bei der Reaktion mit Chlor auftretende Temperatursteigerung gibt ebenso wie der Chloridgehalt nach dem Versuch ein Maß für die Reaktionsfähigkeit des MgO.

Chlorierungsteste, welche unterhalb des Schmelzpunktes von MgCl₂ durchgeführt werden, sind in den Arbeiten (122) und 123) beschränkt. Weil sich beide Arbeiten nicht kürzer mitteilen lassen, sind sie nachstehend im Wortlauf wiedergegeben.

- 145 -



- 146 -

Bericht (122)

1) Prinzip des Versuches.

Es wird wie beim Aktivitätstest für MgO der Temperaturanstieg gemessen, der entsteht wenn über Preßlinge aus Mg-Oxychlorid und Kohle Chlor geleitet wird. Da bei Oxychlorid infolge des Chloridballastes der Temperaturanstieg schwerer in Gang kommt, als bei reinem MgO, wird hier mit einer Temperatur von 200° begonnen. Der zusätzliche Anstieg durch die Reaktionswärme beträgt zwischen 300 und 400° je nach Aktivität.

2) Ausführung des Versuches.

Folgende Reaktionsmischung wird verwendet:

100 g Magnesiumoxychlorid (gesiebt dch. 144 Maschen)

30 g Braunkohlenstaub (ca. 50 % C) von Nachterstedt.

Die Reaktionsmischung wird in einer Tablettenpresse zu Tabletten von 10 mm Ø verpreßt (durchschnittliche Höhe der Preßlinge = 5 mm, durchschnittliches Gewicht einer Tablette = 0,30 g, Anzahl von 100 g Preßlingen durchschnittlich 280 - 360 Stück, Füllhöhe der Matrize der Presse = 13 mm).

100 g der Preßlinge werden im Trockenschrank 30 Min. bei 150° vorgetrocknet. In den auf 200° angeheizten Chlorierer (siehe Abbildung) kommen 100 g Glas-Raschigringe (Ø = 8 mm), hierauf die vorgetrockneten Preßlinge. Nachdem die Beschickung die Temperatur von 200° erreicht hat, wird der Chlorstrom angestellt (25 l/h). Es wird nun alle 2 Minuten die Temperatur (Platinthermoelement, Millivoltmeter) abgelesen und die maximal erreichte Temperatursteigerung bestimmt.

Das Abgas wird, wie beim MgO-Test beschrieben, durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt, die durch ein T-Stück Nebenluft saugt, so daß im Chlorierungsöfchen kein Unterdruck entsteht. Der Chlorierungsöfen besteht aus einem Porzellanrohr (Ø = 50 mm l = 250 mm), das zur Heizung mit Chromnickeldraht (0,5 mm Ø, 85 Ohm, 125 Volt) bewickelt ist. Als Isolierung des Ofens ist eine Packung von 4 Lagen Asbestschnur (10 mm Ø) auf der gesamten Länge des Rohres gleichmäßig aufgewickelt, wie in der Abbildung z.T. angedeutet ist.

Das Chlor strömt nach Passieren zweier gegeneinandergeschalteter Waschflaschen (H_2SO_4) und eines Strömungsmessers von unten durch ein Glasrohr (ca. 7 mm Ø) ein, in das auf die gesamte Länge verteilt kleine Löcher eingeblasen sind zwecks gleichmäßiger Chlorverteilung.

Bericht (123)

1) Prinzip des Versuches.

Leitet man über ein Gemisch von MgO und Kohle bei Zimmertemperatur Cl₂-Gas, so tritt unter starker Erwärmung um mehrere 100° Reaktion unter Bildung von MgCl₂ ein. Die durch die Reaktionswärme auftretende Temperaturerhöhung ist ein Maß für die Aktivität des bei der betreffenden Reaktion verwendeten MgO.

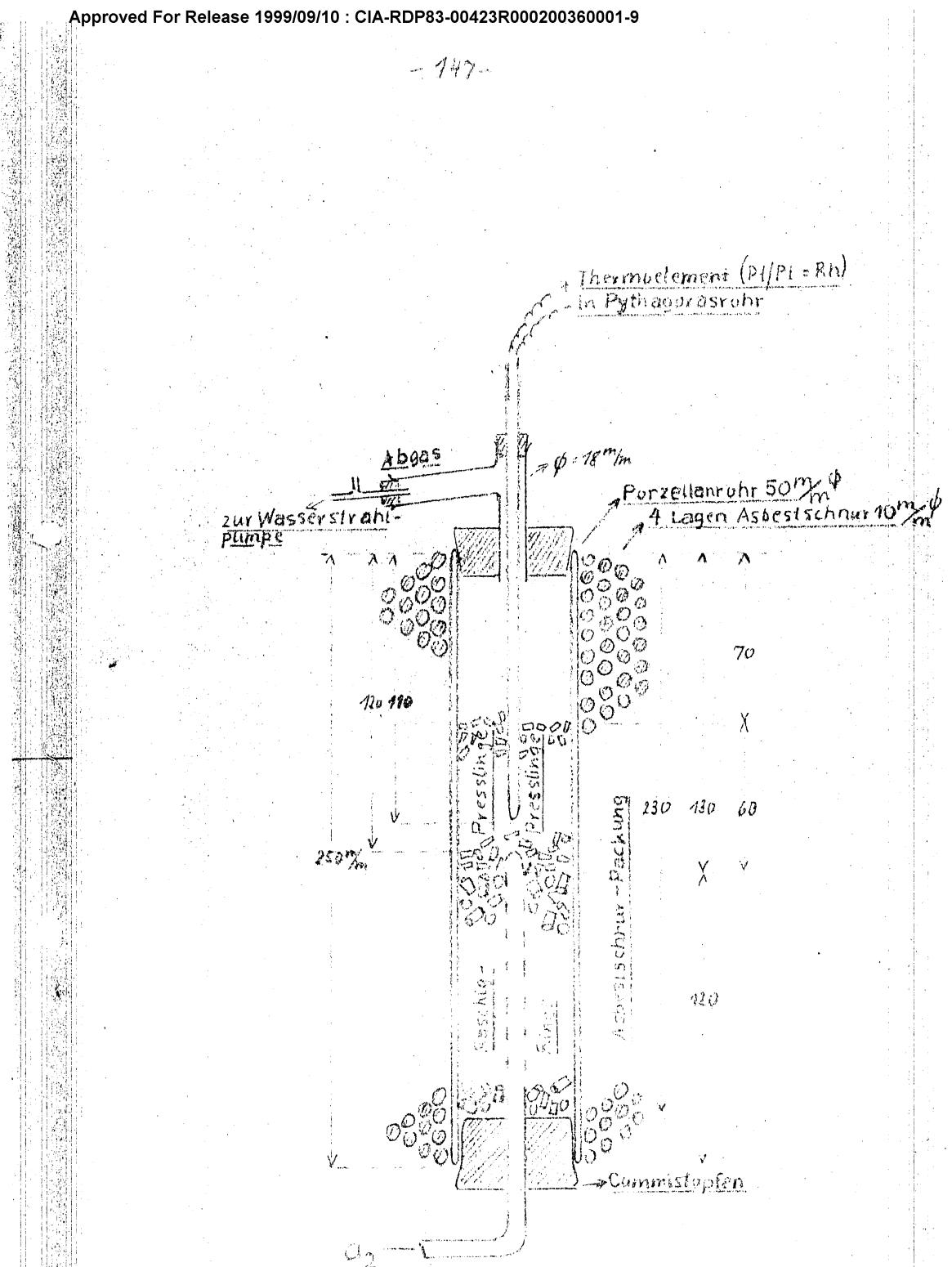
2) Ausführung des Versuches: Folgende Reaktionsmischung wird verwendet:

30 g Bittererde (ca 80 % MgO)

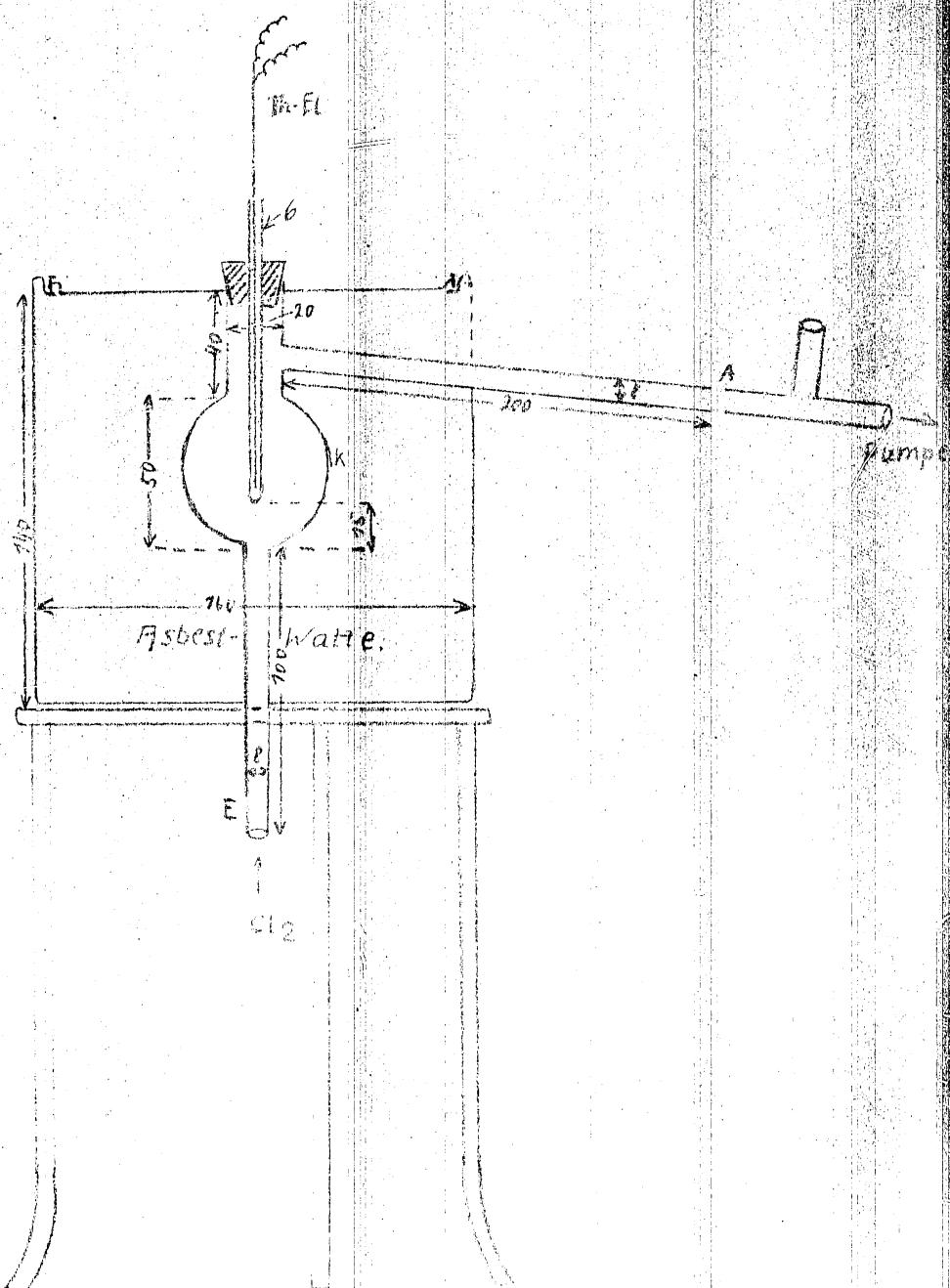
12 g Braunkohlenstaub (ca. 50 % C)

Die Reaktionsmischung wird in einer Killian-Kandtablettenpresse ("Kili", Typ H.P.I., Stempeldurchmesser = 8 mm, Füllhöhe = ca. 4 mm) möglichst gleichmäßig gepreßt. 30 g unzerbrochene Preßlinge werden

- 147 -



748-



- 149 -

in den Kolben K (s. Skizze) aus Jenaer Glas gefüllt. Der Kolben befindet sich in einer Blechdose und ist mit Asbestwatte (stets gleiche Gewichtsmenge) umgeben. Durch den unteren Rohransatz E wird Cl₂ eingeleitet (25 ltr./Std.). Durch den Absaugstutzen A wird das Abgas durch eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt, die durch ein T-Stück Nebenluft saugt. Mit Hilfe des Thermoelementes T wird der Temperaturanstieg gemessen. (Er beträgt bei Teutschenthaler MgO 3a. 600 - 700° in ca. 20 - 25 Minuten.

Zur Ausführung des im Bericht (124) als "Bitterfelder" Chlorierungstest bezeichneten Versuches wird eine Probe von Betriebsformlingen zerkleinert und zu einer Durchschnittsprobe gewichtet. Die Durchschnittsprobe wird nochmals zerkleinert und in einer Körnung von 2 - 5 mm Größe zwischen zwei Siebe abgesiebt. In einer Probe des gleichmäßig gekörnten Materials wird der MgCl₂-Gehalt bestimmt. Als Chlorierer wird ein Porzellanrohr von 50 mm lichter Weite und 420 mm Länge benutzt, auf das eine Heizentwicklung aufgebracht ist, welche es gestattet, im Apparat (mit Formlingsfüllung, aber ohne Chlorierungsvorgang) genau 300°C aufrecht zu erhalten. Im unteren, durch einen Gummistopfen verschlossenen Teil des Porzellanrohrs befindet sich eine 230 mm hohe Schicht aus Porzellanbruch, welche den Zweck hat, das von unten eingeleitete Chlor gleichmäßig über den Rohrquerschnitt zu verteilen. Diese Schicht von Porzellanbruch ist mit einer Porzelan-Lochplatte abgedeckt, auf welche die Formlingsprobe im Gewicht von 100 g eingetragen wird. Die Probe bildet im Porzellanrohr eine Schicht von 165 mm Höhe. Das obere Ende des vertikal stehenden Ofens ist mit einem Deckel verschlossen, der den Gasabführungs-Stutzen trägt, durch welchen ein Schutzrohr mit Thermoelement hindurchgeführt ist. Die Löfstelle des Thermoelementes befindet sich 165 mm unterhalb vom unteren Deckelrand und in der Mitte der Formlingsbeschickung. Das im Chlorierer entstehende Abgas wird durch einen, von einem Glasrohr von 50 mm l. Weite und 800 mm Länge gebildeten, mit Glasrohrstückchen von 5 mm Ø und 5 mm Länge nach Art der Raschigringe in einer Schicht von 410 mm Höhe gefüllten "Waschturm" geleitet. Das Waschwasser für den Waschturm tropft aus einem Scheiderichter auf die "Raschigringe", läuft am unteren Ende in ein Becherglas, um gesammelt und nach Abschluß des Versuches auf seinen HCl-Gehalt untersucht zu werden. Im Anschluß an den Waschturm werden die Gase noch durch zwei, hintereinander geschaltete, mit 1/4iger KJ-Lösung gefüllte Waschflaschen geleitet, welche das Ende des Versuchs beim Durchbruch von Chlor anzeigen.

Zum Versuch wird der Chlorierer auf genau 300°C geheizt, dann die abgesiebte Formlingsprobe eingetragen und nach dem Abdecken des oberen Rohrendes unter gleichzeitigem, vorsichtigem Einführen des Thermoelement-Schutzrohres in die Formlingsbeschickung wird ein gleichmäßiger Strom von 25 l/h Chlor eingeleitet. Das Chlor wird einer Flasche entnommen und in einer mit H₂SO₄ gefüllten Waschflasche, welche gleichzeitig als Blasenzähler dient, getrocknet. Die Zeit des Versuchsbeginns ist zu notieren und von da ab die Temperatur der Formlingsprobe jede Minute abzulesen. Das Ende des Versuches wird ebenfalls genau festgestellt. Die chlorierte Probe wird aus dem Ofen entnommen und in gut verschlossener Flasche abkühlen lassen. Sie wird dann gewogen und ihr Gesamtgehalt an MgCl₂ bestimmt. Aus den festge-

stellten Werten kann eine Chlor-Bilanz aufgestellt werden. Als Maßstab für die Reaktionsfähigkeit wird die Steilheit der Temperatur-Zeit-Kurve, die absolute Höhe des Temperaturanstieges über die vorgelegte Temperatur von 300°C hinaus und die berechnete Chlorausbeute benutzt.

Bei einer Nachprüfung dieser Methode ergaben sich folgende Mängel: 1) Das im Gasabführungs-Stutzen mit einem Gummistopfen befestigte Thermoelement-Schutzrohr muß bei jedem Versuch mit dem Stopfen entfernt werden, da der Abführungs-Stutzen gleichzeitig als Öffnung zum Eintragen der Formlingsprobe dient. Bei dem Wiedereinsetzen des Stopfens mit dem Schutzrohr ergibt sich nicht immer die gleiche Stellung der Lötstelle im Chlorierer, sodass die Temperaturmessung streuende Werte er gibt. 2) Es liegen sich nicht immer einwandfrei und reproduzierbar das Ende des Versuchs feststellen, wodurch sich Unterschiede in der Chlorausbeute ergeben. 3) Durch den Eintrag der Formlingsprobe in den vorgewärmten Ofen tritt eine Temperaturniedrigung ein, welche zwischen den einzelnen Versuchen wechselt, so daß die Versuche bei verschiedenen Anfangstemperaturen beginnen. 4) Durch Spannungsschwankungen im Stromnetz ergeben sich unterschiedliche Temperatur-Zeit-Kurven für die gleiche Materialprobe.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Testversuche mit der Betriebs-Chlorausbeute wird festgestellt, daß nur die Steilheit der Temperatur-Zeit-Kurve als Vergleichsmäß für die Betriebschlorierung brauchbar ist, jedoch ergibt sich auch für diesen Wert keine volle Übereinstimmung mit dem Verlauf der Chlorierung im Betrieb. Die aus den Testversuchen errechneten Chlorausbeute-Zahlen liegen niedriger als die im Betrieb erreichten Werte und werden in keiner Weise mit der Betriebsausbeute gleichläufig gefunden. Schließlich wird festgestellt, daß Testversuche mit ein und derselben Probe nur dann einen befriedigend gleichen Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurven ergeben, wenn sie am gleichen Tage gemacht werden. Werden dagegen Testversuche der gleichen Probe zu verschiedenen Zeiten ausgeführt, so ergeben sich, obwohl die Proben dicht verschlossen aufgehoben worden waren, vollkommen verschiedene verlaufende Temperatur-Zeit-Kurven.

Anmerkung des Referenten: Die zuletzt mitgeteilte Feststellung bestätigt in schöner Weise eine häufiger im Betrieb gemachte Beobachtung wonach unter gutem Luftabschluß nach der Verkokung gelagerte Formlinge bessere Chlorausbeuten zeigen, als sofort nach der Verkokung chloriertes Material, sodaß also einwandfreie Lagerung der verkokten Formlinge verbessernd wirkt.

V e r z e i c h n i s
der im Bericht referierten Arbeiten.

Nr.	Datum	Titel	Verfasser
1.	26.9.30	Verhalten von Rohdolomit bei Temperaturen von 650 bis 700°.	Dr. Brause
2.	10.3.31	Gewinnung von MgO aus halbgebranntem, Hydratisiertem bezw. karboniertem Dolomit durch Windsichten.	ders.
3.	30.11.34	Serpentin-Aufschluß mit HCl	Dr. Marx
4	26.11.34	Reduktion von $MgSO_4$ zu MgO	ders.
5	4.3.36	Herstellung von $MgSO_4$ aus Serpentin.	Dr.v.Zeppelin
6	18.5.34	Herstellung von neutralem wasserfreiem Magnesiumkarbonat.	Dr. Schulze
7	30.8.34	Zur Kenntnis des Materialangriffs in $MgCl_2$ -Lauge	Dr. Michel
8	28.11.36	pH-Messungen bei Chlormagnesiumlauge.	Dr. Pollack
9	26.2.37	Zur Kenntnis der Eisenkorrosion in Chlormagnesiumlauge.	Dr. Michel
10	25.6.37	Über Zusammenhänge zwischen Reaktionsfähigkeit und Glühverlust bei Bittererde.	Vortrag Dr. Graf
11	30.6.37	Über den Zusammenhang zwischen der Herstellungstemperatur und Zeit von MgO aus Mg-Oxyhydrat bezw. Rohmagnesit und seiner Reaktionsfähigkeit beim Chlorieren.	Vortrag Dr. Forst
12	7.10.37	Betrachtung über den gegenwärtigen Stand des Wissens über die Reaktionsfähigkeit von MgO und die sich daraus ergebenden Folgerungen.	Dr. Forst
13	5.4.38	Aktive Magnesioxyde.	Dr. Forst
14	28.7.38	Aktive Magnesioxyde.	Dr. Forst
15	16.6.37	Über die Fällung von Magnesiumhydroxyd.	Dr. Pollack
16	15.2.38	Bericht über Brennversuche an Dolomit verschiedener Herkunft.	Dr. Wehner
17	18.3.38	Mitteilung über Hydratationsversuche an gebranntem Dolomit.	Dr. Wehner
18	15.2.38	Mitteilung über Lösungswärme von MgO.	Dr. Wehner
19	23.11.37	Untersuchung der Reaktionsfähigkeit von Bittererde.	Dr. Wehner
20	20.10.38	Untersuchungen über Aktivität, Korngrößen u.a. von Magnesioxyd und -Hydroxyd.	Dr. Wehner

Blatt II

Nr.	Datum	Titel	Verfasser
21	28. 7.40	Versuche über Entwässerungsgeschwindigkeiten verschieden aktiver Magnesiumhydroxyde.	Dr. Wehner
22	23.11.40	Röntgenographischer Beitrag zur Kenntnis des Reaktionsverlaufes der thermischen Zersetzung des Dolomits.	Dr. Wehner
23	25. 1.40	Über den Einfluß der Aktivität von Bittererde auf daraus hergestelltes Magnesiumoxychlorid.	Dr. Wehner
24	5. 5.39	Röntgenographische Untersuchung von Formlingen und Formlingsrohstoffen.	Dr. Wehner
25	Juli 43	Untersuchungen an Magnesiumoxychloriden II.	Dr. Wehner
26	12. 7.44	Untersuchungen an Magnesiumoxychloriden III.	Dr. Wehner
27	26. 1.45	Untersuchungen an Magnesiumoxychloriden IV.	Dr. Wehner
28	20. 2.45	Untersuchungen an Magnesiumoxychloriden V.	Dr. Wehner
29	23. 2.45	Untersuchungen an Magnesiumoxychloriden VI.	Dr. Wehner
30	7. 2.45	Übermikroskopische Untersuchungen an Vorprodukten der Magnesiumgewinnung I.	Dr. Wehner Dr. Marx
31	11. 7.39	Die Herstellung eines hochaktiven Magnesiumoxydes von großer Reinheit aus Dolomit und CO ₂ -haltigen Abgasen.	Dr. Wehner
	31. 7.39	Ergänzung z. vorstehendem Bericht	
32	17. 7.40	Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Herstellung von Mg(HCO ₃) ₂ -Lösungen durch Karbonisieren wässriger Dolomitmaischen.	Dr. Wehner
33	März 43	Über die Auflösung von MgO in Kohlensäure und Wasser unter Druck.	Dr. Schaufler
34	6. 5.42	Gewinnung von MgCO ₃ .3 H ₂ O aus Mg(HCO ₃) ₂ durch Austrühren.	Dr. Schaufler
35	August 43	Bericht über kalorimetrische Messungen an Karbonisierungsvorgängen.	Dr. Wehner
36	20.12.44	Versuche zur Herstellung von Magnesiumkarbonat in Gegenwart von Ammoniak.	Dr. Wehner

Blatt III

Nr.	Datum	Titel	Verfasser
37	15. 5.41	Bericht über Besichtigungen und Versuchsarbeiten in Heröen.	Dr. Wehner
38	2. 9.41	Potentiometrische Untersuchung der Fällung von natürlichem Seewasser mit Kalkmilch	Dr. Wehner und H. Harang
39	1. 4.42	Gang des Verfahrens zur Herstellung von basischem $MgCO_3$ aus Seewasser (Heröen)	Dr. Wehner
40	ohne Datum	Rohstoffverbrauch für 12000 Jato Mg aus Seewasser und Kalk.	Dr. Schaufler
41	21.10.41	Hydratisierung von gebranntem Magnesit unter Druck.	Dr. Schaufler
42	7.6. 40	Die Beseitigung von schwefliger Säure aus Abgasen mit Hilfe von Calciumcarbonat.	Dr. Wehner
43	8.12.41	Über Korrosionsversuche an mit Vinalflex-Lacken geschützten Versuchstüchern.	Dr. Wehner
44	12.12.41	Gewinnung von $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ aus $Mg(HCO_3)_2$ und CO_2 -Bilanz Projekt Moosbierbaum	Dr. Schaufler
45	23. 7.42	Beschreibung der Mg-Anlage Moosbierbaum, Erzeugung 24 000 Jato Mg.	Dr. Schaufler
46	Oktober 42	Über Schwierigkeiten und Erfahrungen bei der Inbetriebnahme der Magnesiumcarbonat-Anlage Scharfeld.	Dr. Wehner
47	2. 6.42	$MgCO_3 \cdot 3 H_2O$ aus Dolomit und Ammoniumnitratlösung.	Dr. Banthien
48	21. 1.43	Magnesin und Kalksalpeter aus Dolomit und Ammoniumnitratlösung.	Dr. Banthien
49	28. 9.43	Reinste Magnesia und Kalksalpeter aus gebranntem Dolomit (Ammoniak-Kreislaufverfahren).	Dr. Banthien
50	30. 5.43	Aufbereitung von Magnesit und Herstellung von wasserfreiem Chlormagnesium nach dem "Sulfit-Verfahren".	Dr. Wienert
51	18. 4.44	Übermikroskopische und röntgenographische Untersuchung der Strukturänderungen, die beim Brennen von Magnesit auftreten.	Dr. Marx Dr. Morawietz
52	5. 3.39	Der Einfluß der Kohlekorngröße auf die Chlorierung von Bittererde und Oxychlorid.	Dr. Wehner
53	1. 3.43	Über den Einfluß der Kohle auf die Chlorierung von Magnesiumkarbonat.	Dr. Wehner
54	17. 7.44	Gleicher Titel wie (52): II	Dr. Wehner

Blatt IV

Nr.	Datum	Titel	Verfasser
55	17.7.31	Untersuchung der der Chlormagnesium-herstellung dienenden Formlinge der Abteilung IX.	Dr. Grützner
56	13.10.31	Über die betriebsmäßige Herstellung von Chlormagnesium in der Abteilung IX. Dr. Grützner	Dr. Grützner
57	8.8.32	Die Herstellung von wasserfreiem Chlor-magnesium und von Magnesium.	Dr. Grützner
58	30.1.35	Aufbereitung und Chlorierung von Oxychloridformlingen.	Dr. Michel
59	4.8.36	Ein Beitrag zur Verkokungsfrage der Rohformlinge im Chlormagnesiumbetrieb.	Dr. Grützner
60	26.7.38	Wiedergewinnung des Staubes aus den Abgasen der Plattenbandöfen durch ein Elektrofilter.	Dipl.ing. Dicn
61	6.6.29	Bericht über Versuche zur Chlorierung von Magnesit und Kohle in stückiger Form	Dr. Moschel
62	17.4.31	Protokoll einer Chlorierung von stückigem Magnesit mit Torfkoks-Zusatz unter Benutzung der Materialschicht als Widerstand für eine elektrische Heizung.	Dr. Grützner
63	29.7.33	Zur Kenntnis der Chlorierung von Magnesiumoxychlorid.	Dr. Michel
64	9.1.35	Studien zur Temperaturmessung in den Chlorieröfen.	Dr. Michel
65	2.8.35	Über die Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid und Oxychloridformlingen.	Dr. Michel
66	18.2.37	Über die Chlorierung von Oxychlorid-granulaten im Ofen II, Abteilung 9, Sommer 1935.	Dr. Michel
67	19.9.44	Über die Chlorierbarkeit des Magnesium-Oxychlorids.	Dr. Wienert
68	19.1.43	Chlorierung von basischem Magnesium-Karbonat.	Dr. Mantzell
69	9.4.43	Chlorierung von Oxychlorid-Karbonat-Preßlingen.	Dr. Mantzell
70	7.9.43	Bericht über Chlorierungsversuche von MgO aus Magnesiumkarbonat und von Roh-magnesit mit Zusatz von basischem Magnesiumkarbonat.	Dr. Wehner
71	26.8.34	Über die Chlorverluste bei der Chlorierung von Magnesium-Formlingen.	Dr. A. Schmidt

Blatt V

Nr.	Datum	Titel	Verfasser
72	30.12.35	Über die Verbrennung des Chlorierer-abgases.	Dr. A. Schmidt
73	12. 1.38	Reinigung und Gewinnung der in den Chlorierern des Magnesiumbetriebes gebildeten Salzsäure.	Dr. Spies
74	Juli 37	Ergebnisse von Umpumpversuchen zwecks Salzsäuregewinnung in Abteilung 9.	Dr. Forst
75	17.11.44	Beitrag zur Gewinnung von reiner Salzsäure aus Chloriererabgasen.	Dr.v. Zeppelin Dr. Graf H. Kirst
76	14. 3.39	Über die Gewinnung von Salzsäure aus den Abgasen der Chlorierer.	Dr. A. Schmidt
77	3. 3.36	Wärmetönung, Wärmehaushalt und Reaktionsverlauf bei der Chlorierung zu $MgCl_2$.	Dr. Wienert
78	5. 7.45	Herstellung von Magnesium aus Endlauge der Kaliindustrie.	Dr. Wienert
79	30. 7.45	Wärmebedarf beim Abschmelzen des Monohydrates.	Dr. Wienert
80	21.10.35	Bericht über den Gang von Elektrolysebädern mit engerem Anodenraum.	Dr. Forst
81	5.12.35	Der Gang zweier Bäder mit eingebauten Kathoden.	Dr. Forst
82	17. 1.36	Die bisherigen Erfahrungen mit Bädern mit eingebauten Kathoden in Bitterfeld.	Dr. Forst
83	25.10.44	Über eine neue Kathodenform.	Dr. Grube
84	22. 5.36	Über alte und neue Erfahrungen mit verschiedenen keramischen Erzeugnissen, speziell in Elektrolysebädern, insbesondere mit Schürzen.	Dr. Forst
85	1. 2.36	Der Einfluß der Füllhöhe auf die Stromausbeute zweier Bäder.	Dr. Forst
86	3. 2.36	Schutz der Graphitanoden in den Magnesiumbädern.	Dr. Wienert
87	25.10.33	Emaillierung von Graphitelektroden für die Chlormagnesium-Elektrolyse.	Dr. Ehrhardt
88	26.10.42	Vakuumimprägnierung von Graphitkohlen mit Phosphorsäure.	Dr. Rehbein
89	27. 1.43	Imprägnierung von Anodenkohlen für die Magnesiumelektrolyse mit Phosphorsäure, Metaphosphorsäure bzw. Metaphosphaten.	Dr. Rehbein

Blatt VI

Nr.	Datum	Titel	Verfasser
90	11.11.36	Über die Möglichkeit der Betriebskosten- senkung bei der Mg-Elektrolyse.	Dr. A. Schmidt
91	9. 3.38	Über die Möglichkeit der Erhöhung der Leistung der Magnesium-Elektrolysebäder.	Dr. A. Schmidt
92	18. 1.44	Vorschläge zur Änderung der Kon- struktion der Magnesium-Elektrolyse- bäder.	Dr. A. Schmidt
93	31.10.35	Über den Einfluß von CaCl_2 auf den Gang der Elektrolyse von MgCl_2 .	Dr. Forst
94	23. 2.43	Elektrolyse MgCl_2 -armer Schmelzen.	Dr. Mantzell
95	4. 6.40	Der Anfall von Salz und salzhaltigen Metallrückständen aus Elektrolyse- magnesium in Aken im Februar 1940.	Dr.v. Zeppelin
96	31.12.40	Über die Frage des Salzgehaltes im Rohmagnesium.	Dr. A. Schmidt
97	9.10.40	Untersuchung über die Bedingungen bei der Entstehung unkomplakten Magnesiums bei der Herstellung und Verarbeitung von Rohmagnesium.	Dr.v. Zeppelin
98	1. 4.41	Die Jungmetallbildung von Magnesium in Elektrolyse-Schmelzen unter dem Einfluß von Fluorid-Zusätzen.	Dr.v. Zeppelin
99	28. 9.37	Über die mechanische Entfernung des Magnesiums aus den Elektrolysebädern.	Dr. A. Schmidt
100	10. 8.37	Versuche zur Rückgewinnung der 3 wert- vollen Komponenten der Badschmelze aus der Magnesiumchloridelektrolyse.	Dr. Forst
101	20.10.37	Über die Aufarbeitung der Badschmelze der Magnesiumelektrolyse.	Dr. A. Schmidt
102	21. 9.42	Leitfähigkeit von Magnesiumelektro- lyten.	Dr. Mantzell
103	6. 5.44	Wärme- und Energiebilanz von Magne- siumbädern.	Dr. Mantzell
104	Juli 44	Über die Elektrolyseversuche mit na- türlichem, vorgetrocknetem Carnallit.	Dr. Mantzell
105	6.6.29	Versuche über die Verwendung von $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zur Beschickung der Schmelzflüss-Elektrolyse von Magne- sium.	Dr. Moschel
106	23. 9.44	Die Herstellung von wasserfreiem MgCl_2 aus Dihydrat in mit Gleichstrom überlagerten Wechselstrombad.	Dr. Wehner
107	4. 7.44	Die Entwässerung von Magnesiumchlorid.	Dr. Osswald
108	16.11.36	Versuche zur elektrolytischen Abschei- dung von Magnesium aus Magnesioxyd- führenden Schmelzen von Magnesiumchlo- rid-Fluorid-Gemischen.	Dr. Marx

Blatt VII

Nr.	Datum	Titel	Verfasser
109	29.10.37	Versuche zur Österreich.Patentarmelung A 6269-35 von Dr.Robert Müller in Leoben.	Dr. Forst
110	18.12.43	Verfahren zur Aufarbeitung der Salzrückstände aus den Gießereien.	Dr. Pieper
111	12. 7.44	Versuche zur Aufarbeitung von Kräfte der Magnesiumgießerei durch Chlorierung.	Dr. Wehner
112	22. 4.30	Elektrolytische Raffination von Magnesium, insbesondere Aufarbeitung von Elektronmetallabfällen auf Reinmagnesium durch Schmelzelektrolyse.	Dr. Brause
113	26.10.39	Abfallstoffe, im besonderen Abgasfragen im Werk Aken. Ursachen, Wirkungen und Beseitigungen.	Dr. Lange
114	31.10.31	Gasvolumetrische Kohlenstoffbestimmung für den Magnesiumchloridbetrieb.	Dr. Schulze
115	17. 1.36	Die Bestimmung des Magnesiumgehaltes in den Ausgangs- und Zwischenprodukten des Magnesiumbetriebes.	Dr. Schulze
116	28. 5.36	Ein einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung des MgO-Gehaltes bei der Bittererdefabrikation.	Dr. Pollack
117	14. 7.36	Die Bestimmung kleiner Verunreinigungen in der Teutschenthaler Bittererde und ihren Ausgangsstoffen.	Dr. Pollack
118	4. 5.34	Über eine direkte Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes in rohen und verkokten Oxychlorid- und Betriebsformlingen aus Abteilung IX.	Dr. Michel
119	10. 2.40	Über Methoden zur Bestimmung von Wasser in Oxychloriden, Oxychlorid-Kohle-Formlingen und -Preßlingen.	Dr. Wehner
120	11. 5.40	Die Bestimmung von Magnesiumoxyd in Magnesiumchloridschmelzen.	Dr. v. Zeppelin
121	2. 6.38	Ein Beitrag zur Chlorierung von Preßlingen aus Monohydrat, Bittererde und Kohle.	Dr. Forst
122	5.2.41	Chlorierungstest zur Aktivitätsbestimmung von Magnesiumoxychlorid.	Dr. Wehner
123	ohne Dat.	Mikrochlorierungstest zur Aktivitätsbestimmung von MgO.	Dr. Wehner
124	19. 9.44	Prüfung der Chlorierbarkeit von Akener Formlingen mittels des Bitterfelder Chlorierungstestes nach Dr. Schoppe	Dr.v. Zeppelin H. Kirst.

Bad für Mg.-Elektrolyse 24000 A

